Über die Dien-synthese mit Fulvenen.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn.

Vorgelegt von

Rudolf Rühmann
aus Grünenplan

Buch- und Kunstdruckerei Wilh. Postberg, Bottrop i.W.

1939

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Paul Pfeiffer.

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Dilthey.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Dezember 1937.

Zum Druck genehmigt: Bonn, den 16. Mai 1939.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meiner Eltern!

Inhaltsverzeichnis.

I. Die Isopropyl-cyclopentadiene 8

II. Die Konstitution der Fulven=Maleinsäure-anhydrid-Addukte . 9

III. Dimethyl-fulven und Maleinsäure-anhydrid 12

1. Die A(=exo)-Reihe 12

2. Die B(=endo)-Reihe 18

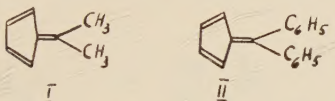
IV. Pentamethylen-fulven und Maleinsäure-anhydrid und Tetramethylen-fulven und Maleinsäure-anhydrid 22

V. Diphenyl-fulven und Maleinsäure-anhydrid 26

Digitized by the Internet Archive
in 2026

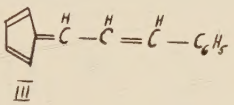
https://archive.org/details/IA41546405_0020

Über die Dien-synthese der Fulvene liegen zwei Untersuchungen vor. Diels und Alder[1]) beschreiben die Addition von Maleinsäureanhydrid an Dimethyl- (I), Diphenyl- (II) und Styrylfulven (III), während sich eine Arbeit von Kohler und Kable[2]) mit der gleichen Umsetzung beim Tetramethylen- (IV) und beim Pentamethylen-fulven (V) befaßt:

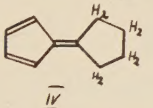


I

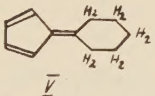
II



III



IV



V

In beiden Untersuchungen wird die Fähigkeit der genannten Fulvene zu Dien-synthesen mit Maleinsäure-anhydrid nachgewiesen und in allen bisher untersuchten Fällen je ein Additionsprodukt isoliert. Die Struktur dieser Addukte, die sich für einige Beispiele aufklären ließ, zeigt, daß die Fulvene als Derivate des Cyclopentadiens, d. h. mit dem cyclischen System von konjugierten Doppelbindungen die Dien-synthese eingehen. Danach schien die Analogie der Fulvene mit dem Cyclopentadien bei Dien-synthesen eine so vollkommene zu sein, daß a priori kein Grund vorlag, nicht auch den sterischen Verlauf in beiden Klassen als gleich anzunehmen.

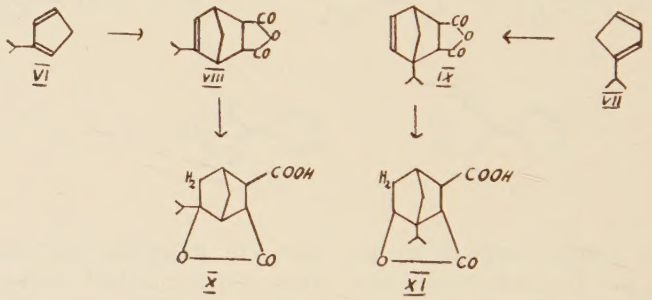
Erst ein Zufall hat uns darauf aufmerksam gemacht, daß diese Annahme nicht zutreffen kann, daß vielmehr die Fulven-kohlenwasserstoffe bei Dien-synthesen eine sehr bezeichnende und eigenartige Sonderstellung einnehmen, die allgemein für die Kenntnis des Verlaufs von Dien-synthesen aufschlußreich ist. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Darstellung und der Ableitung dieser bei der Dien-synthese der Fulvene auftretenden Eigenarten.

---

[1]) B. **62**, 2081 (1929).
[2]) **Am. Soc. 57**, 917 (1935).

I. Die Isopropyl-cyclopentadiene.

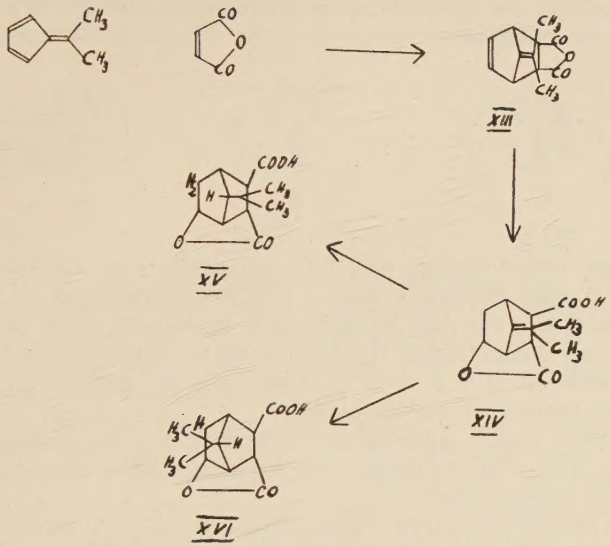
Im Verlauf von Untersuchungen über die Einführung von Substituenten in den Cyclopentadien-kern mit Hilfe des Cyclopentadienkaliums wurde gezeigt[3]), daß hierbei ein Gemisch von zwei Kohlenwasserstoffen entsteht, die den Substituenten in 1- bzw. 2-Stellung des Cyclopentadiens tragen. Im Einklang mit diesen Erfahrungen konnten bei der Einführung des I s o p r o p y l - restes in das Cyclopentadien aus dem rohen Isopropyl-cyclopentadien (VI u. VII) nach der Addition der Kohlenwasserstoffe an Maleinsäure-anhydrid (VIII u. IX) und der Lactonisierung dieser Addukte 2 Lactone isoliert werden, denen wir — in Analogie zu den Beobachtungen bei der Benzylierung[4]) des Cyclopentadiens — die Konstitutionen (X) und (XI) zuerteilen:



Das dritte noch mögliche Isopropyl-cyclopentadien (XII) mit der Isopropyl-gruppe in 5-Stellung, das durch direkte Alkylierung des Kohlenwasserstoffes nicht zu erhalten war, sollte indirekt gefaßt werden auf einem Wege, der durch die folgenden Etappen gekennzeichnet ist: Addition von Dimethyl-fulven an Maleinsäure-anhydrid (XIII), Lactonisierung des Adduktes, die nach allen bisherigen Erfahrungen nach dem Schema (XIII) $\longrightarrow$ (XIV) erfolgen mußte, und schließlich Hydrierung des Lactones (XIV) zu den beiden diastereomeren gesättigten Lactonen (XV u. XVI).

XII

[3]) Alder und Holzrichter A. **524**, 145 (1936).
[4]) Alder und Holzrichter A. **524**, 145 (1936).



Mit (X), (XI), (XV) und (XVI) wären die Lactone von sämtlichen drei theoretisch denkbaren Isopropyl-cyclopentadienen (VI, VII u. XII) festgelegt gewesen.

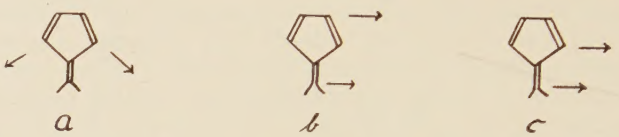
Der Übergang (XIII) ⟶ (XIV), die Lactonisierung des Dimethyl-fulven-adduktes, ist es nun gewesen, die — aus sogleich noch näher zu erörternden Gründen — die folgende Untersuchung ausgelöst hat. Bevor jedoch darauf eingegangen werden kann, muß noch kurz die Frage nach der Konstitution der Fulven=Maleinsäureanhydrid-addukte erörtert werden. Es ist dies deshalb notwendig, weil es sich hier herausgestellt hat, daß bei fast allen Fulven-addukten neben dem bislang bekannten noch jeweils ein zweites entsteht, das bisher übersehen worden ist, für dessen Beziehung zu dem ersten bekannten Addukt die exakte Kenntnis der strukturellen Seite der Vorgänge aber die unerläßliche Voraussetzung bildet.

II. Die Konstitution der Fulven=Maleinsäureanhydrid-addukte.

Wenn man zunächst von der Möglichkeit absieht, das substituierte Fulvene in verschiedenen tautomeren Formen reagieren können[5]), so sind für ein Fulven prinzipiell drei Möglichkeiten a, b

[5]) Ziegler A. **511**, 89 (1934).

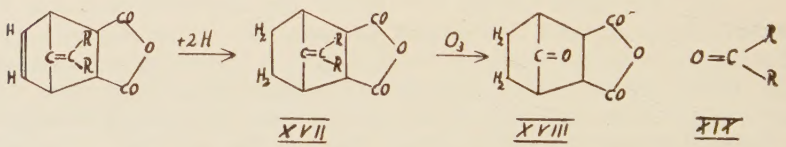
und c gegeben, das Maleinsäure-anhydrid nach dem Schema der Diensynthese zu addieren:



Die beiden ersten stellen eine 1,4-, die dritte eine 1,6-Addition vor. Additionen nach Schema b bzw. c sind von vornherein sehr unwahrscheinlich, und zwar ein Verlauf nach b deshalb, weil die hiernach entstehenden Addukte dem Bredtschen Satze widersprechen[6]), und ein Additionsschema nach c, weil 1,6-Additionen bei acyclischen Trienen[7]) noch nicht beobachtet worden sind.

Neben diesen allgemeinen Argumenten, die gegen b und c sprechen, sind es die folgenden, die für einen Additionsverlauf nach a geltend zu machen sind:

1. Es ist in einigen Fällen gelungen, aus den partiell hydrierten[8]) Fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukten (XVII) durch Ozonabbau die Ketone $O = C \begin{matrix} R \\ \diagup \\ \diagdown \\ R \end{matrix}$ (XIX) zu erhalten:



XVII XVIII XIX

Beim Tetramethylen- und Pentamethylen-fulven ist dies von Kohler u. Kable[9]), beim Dimethyl-fulven von uns[10]) durchgeführt worden.

2. Bei sämtlichen bisher dargestellten Fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukten muß es sich ausnahmslos um Derivate (XX) des Bicyclo-[1,2,2]-hepten-systems (XXI) handeln, da sie alle mit großer

---

[6]) A. **437**, 1 (1924); vgl. auch Alder und Holzrichter. A. **524**, 150 (1936).

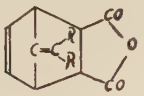
[7]) Kuhn und Wagner-Jauregg B. **63**, 2673 (1930).

[8]) Der Nachweis der Ketone beim Ozonabbau der **nicht**hydrierten Addukte (B. **62**, 2084 Anm. 9) ist nicht beweisend, da hier in Lösung ein teilweiser Zerfall in die Komponenten eintritt.

[9]) a. a. O.

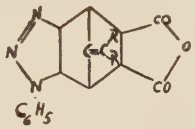
[10]) S. weiter unten S. 19. — Das zweite zu erwartende Spaltstück, die Ketosäure XVIII, ist bislang noch nicht gefaßt worden.

Leichtigkeit Phenylazid addieren[11]) unter Bildung von Hydrotriazolen (XXII), eine Fähigkeit, die für diese Gruppe von Körpern spezifisch ist[12]).



XX

XXI

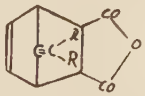


XXII

Auch die charakteristischen Abwandlungen, die die Hydrotriazole vom Typus (XXII) bei der Behandlung mit wässerigen Säuren erleiden, finden sich bei den Fulven-addukten wieder.

Sie konnten, wie im folgenden noch gezeigt wird, für Konfigurationsfragen herangezogen werden.

3. Die Formulierung der Fulven-addukte (XX) stützt sich ferner auf ihre Symmetrieeigenschaften. Es unterliegt nach allen Beobachtungen, die eigens in diesem Zusammenhang von uns durchgeführt worden sind, und die insbesondere in Entstehung von Estersäuren aus den Anhydriden, die Bildung von trans-Säuren aus cis-Formen betreffen, keinem Zweifel, daß die beiden Carboxyl-gruppen in dem Addukt g l e i c h w e r t i g sind, eine Forderung, der lediglich ein nach (XX) formuliertes Addukt zu genügen vermag.



XX

4. In diesem Zusammenhange verdient endlich auch die Unbeständigkeit der Fulven-addukte hervorgehoben zu werden. Bereits unter sehr milden Bedingungen, oft schon beim Auflösen in organischen Lösungsmitteln, erleiden sie in beträchtlichem Umfange eine der Dien-synthese rückläufige Dissoziation in die Komponenten.

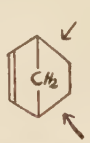
Auch diese wichtige Beobachtung steht nur im Einklang mit der Formulierung (XX). Es ist eine anerkannte Erfahrungstatsache, die in der bekannten „Allylspaltungs"- oder auch „Doppelbindungs"-Regel[13]) ihren Ausdruck findet, daß die auf eine Doppelbindung fol-

[11]) A. **501,** 5 (1933), sowie die zahlreichen im folgenden beschriebenen Additionen.

[12]) Alder und Stein A. **485,** 211 (1931); A. **501,** 1 (1933); A. **515,** 165 (1935); A. **515,** 185 (1935).

[13]) Staudinger und Steinhofer A. **517,** 41 (1935); O. Schmidt B. **68,** 60 (1934).

gende, α, β-ständige einfache Bindung verstärkt, die hierauf folgende β, γ-ständige Einfachbindung dagegen geschwächt erscheint und daher bei zahlreichen — insbesondere thermischen — Beanspruchungen gelöst wird. Im Lichte dieser Erfahrungen wird die extrem ausgebildete Zerfallsbereitschaft gerade der Fulven-addukte verständlich, wie ein Vergleich mit den analogen Addukten des Cyclopentadiens (XXIII) ohne weiteres erkennen läßt. Bei diesen ist die dissoziierende Bindung β-γ-ständig zu nur einer Doppelbindung und ihre Lösung im Sinne der Doppelbindungsregel unter thermischen Einflüssen erfolgt erst in der Schmelze bei Temperaturen oberhalb 200°. Bei den Fulvenen (XXIV) steht dagegen die dissoziierende Bindung β, γ-ständig zu zwei Doppelbindungen und erfolgt demgemäß schon unter erheblich milderen Bedingungen:



XXIII

XXIV

Diese Folgerung ist natürlich an die Voraussetzung geknüpft, daß die Fulven-addukte nach (XXIV) konstituiert sind und darf daher als Stütze für diese Formulierung gewertet werden.

III. Dimethyl-fulven und Maleinsäure-anhydrid.

1. A-(= exo)-Reihe.

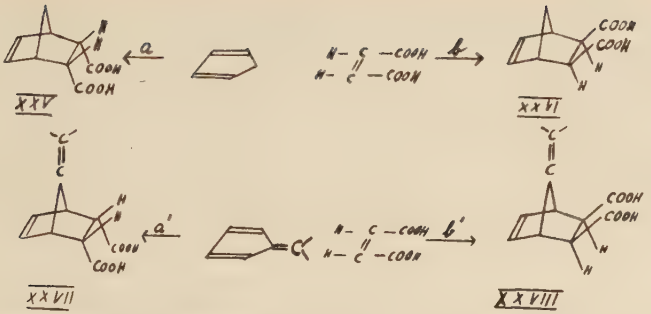
Die Addition von Dimethyl-fulven an Maleinsäure-anhydrid in benzolischer Lösung ist bereits von Diels u. Alder[14]) beschrieben worden. Damals wurde das Hauptaugenmerk auf die Feststellung der Additionsfähigkeit der Komponenten gelegt, und die Untersuchung fand mit der Isolierung eines einheitlichen Adduktes ihren Abschluß.

In der Zwischenzeit ist durch die Arbeiten von Alder u. Stein[15]) für die Dien-synthesen des Cyclopentadiens und des Cyclohexadiens auch die sterische Seite der Addition aufgeklärt worden. Danach verlaufen solche Dien-synthesen, z. B. die Addition von Cyclopentadien an Maleinsäure-anhydrid, sterisch selektiv, d. h. von den beiden möglichen Vorgängen a und b verläuft der eine (a) um soviel schneller als der andere (b), daß praktisch nur das eine (XXV) der beiden denkbaren Addukte (XXV u. XXVI) entsteht:

---

[14]) a. a. O.

[15]) Vgl. die Zusammenfassung Z. angew. Ch. **50**, 510 (1937).



Da in der obenerwähnten Untersuchung von Diels u. Alder[16]) nur ein (sterisch einheitliches) Addukt bei der Anlagerung von Dimethyl-fulven an Maleinsäure-anhydrid beschrieben ist, dieser Vorgang also sterisch selektiv zu verlaufen schien, so lag zunächst nichts näher als die Annahme, daß auch diese Addition analog dem Grundtypus nach a' verläuft, daß also dem isolierten Addukt endo-Konfiguration der Carboxyl-gruppen (XXVII) zuzusprechen ist. Eine solche Annahme hatte um so mehr Berechtigung, als inzwischen ein Additionsverlauf, wie er bei der Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Cyclopentadien sicher vorliegt, auch für zahlreiche andere Diensynthesen mit einer Reihe von Derivaten des Cyclopentadiens, ferner mit Cyclohexadien und seinen Abkömmlingen und schließlich auch mit Furan und seinen Homologen nachgewiesen werden konnte[17]), er also ohne Zweifel nichts Zufälliges, sondern eine mit dem Wesen dieser Additionsvorgänge innig verknüpfte Erscheinung vorstellt.

Das Studium des Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrids hat ergeben, daß diese scheinbar so naheliegende Annahme nicht zutrifft. Vielmehr fallen die Fulvene klar aus dem durch diese Gesetzmäßigkeit gegebenen Rahmen heraus. Diese Erkenntnis ist zum ersten Male bei dem Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt gewonnen worden, wo die Entwicklung durch die in der Einleitung dargestellten Anlässe in Fluß gekommen ist und dann später den folgenden Verlauf nahm.

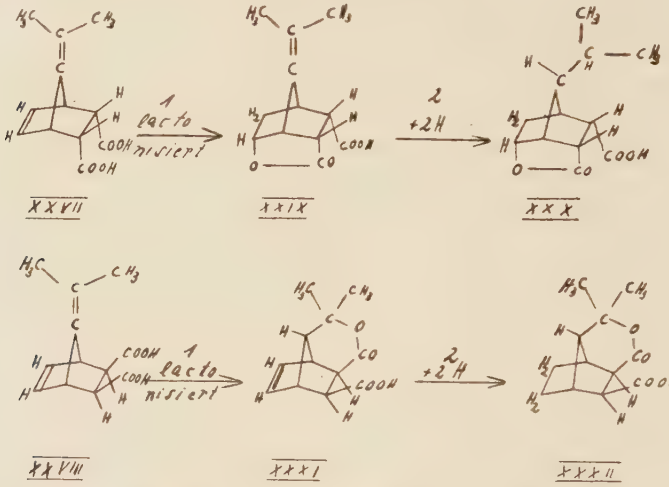
Um das eingangs erwähnte Lacton (XIV) aus dem Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid (XIII) zu gewinnen, wurde das Addukt, dem wir wegen der eben hervorgehobenen Analogien zunächst die endo-Konfiguration (XXVII) zugeschrieben hatten, mit Schwefelsäure lactonisiert und dann katalytisch hydriert, zwei Vorgänge, die sich nach unseren damaligen Vorstellungen im Sinne der Gleichungen 1 und 2 abspielten und von der zweifach ungesättigten Säure (XXVII)

---

[16]) a. a. O.

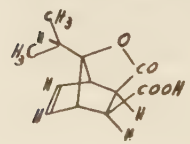
[17]) Vgl. z. B. **514**, 1, 197 (1934); A. **524**, 159 (1936); A. **535**, 101 (1938).

über das einfach ungesättigte Lacton (XXIX) schließlich zu dem gesättigten Lacton (XXX) führen mußten:



Eine systematische Untersuchung des hydrierten Lactones zeigte jedoch bald, daß ihm zu unserer größten Überraschung gar nicht die Konfiguration (XXX) zukommen konnte. Der erste Schritt zu dieser Erkenntnis war die Beobachtung, daß das aus dem Addukt entstehende ungesättigte Lacton in Form seines Methylesters noch Phenylazid unter Bildung eines Hydrotriazoles addiert. Nach allen bisher vorliegenden Erfahrungen mußte das Lacton also noch die Doppelbindung im Bicyclo-[1, 2, 2]-hepten-system enthalten, wie sie auch im Ausgangsaddukt vorliegt; d. h. bei der Lactonisierung ist nicht diese cyclische, sondern die zweite, semicyclische $= C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ Isopropyliden-Doppelbindung erfaßt worden. Das ungesättigte Lacton hat die Konfiguration (XXXI)[18].

[18]) Wir haben hier und im folgenden durchgehends alle Lactone, die durch Ringschluß einer exo-ständigen Carboxylgruppe nach einem C-atom der semicyclischen Doppelbindung zustande kommen, als δ-Lactone formuliert und geben einer solchen Auffassung vor derjenigen von γ-Lactonen



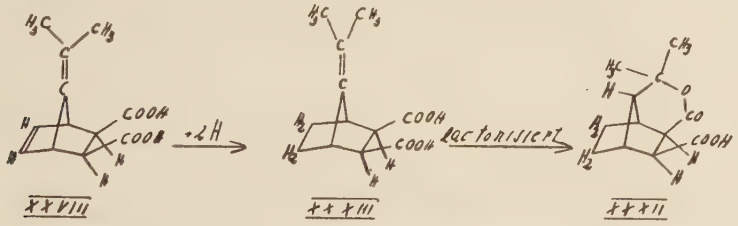
aus folgendem Grunde den Vorzug. Bei einem Ringschluß nach dem γ-ständigen C-atom käme die Isopropyl-gruppe über die Bicyclo-hepten-doppelbindung zu liegen und müßte dann nach älteren Beobachtungen (Alder und Stein A. **515**, 185 (1935) das Additionsvermögen dieser Doppel-

Ein solcher Reaktionsverlauf läßt eine wichtige Folgerung über die sterische Lage der Carboxyl-gruppen im Addukt zu: Der Lactonringschluß nach der semicyclischen Doppelbindung in (XXXI) ist nur dann möglich, wenn die ringschließende Carboxyl-gruppe exo-Stellung einnimmt, aus endo-Stellung kann er nicht erfolgen.

Mit dieser Ableitung ist für die Kenntnis der Dien-synthese etwas grundlegend Neues gewonnen: Unter den vielen bisher untersuchten Dien-addukten ist dasjenige des Dimethyl-fulvens das erste mit exo-ständigen Carboxyl-gruppen.

Die eben entwickelte Beweisführung hat sich in der Folgezeit durch zahlreiche andere voneinander unabhängige Beobachtungen stützen lassen, die im folgenden kurz wiedergegeben werden sollen:

1. Die beiden Operationen Lactonisierung (XXVIII) ⟶ (XXXI) und Hydrierung (XXXI) ⟶ (XXXII) führen auch in umgekehrter Reihenfolge der Ausführung zu dem gleichen Lacton. Die partielle Hydrierung von (XXVIII) erfaßt nun — wie stets in ähnlichen Fällen beobachtet wurde — die reaktionsfähige cyclische Doppelbindung des Bicyclo-[1,2,2]-hepten-systems, was sich daraus ergibt, daß das Dihydro-produkt (XXXIII) die Fähigkeit zur Addition von Phenylazid verloren hat. Da es andrerseits aber noch zur Lactonisierung befähigt ist, muß die Lactonisierung nach der semicyclischen Doppelbindung hin erfolgen und zu (XXXII) führen, was wiederum notwendig exo-ständige Carboxyl-gruppen im Addukt (XXIII) voraussetzt:



XXVIII XXXIII XXXII

2. Die gleiche Neigung des Dihydro-adduktes (XXXIII) zu Ringschlüssen nach Art der Lactonbildung (XXXII) konnte noch bei

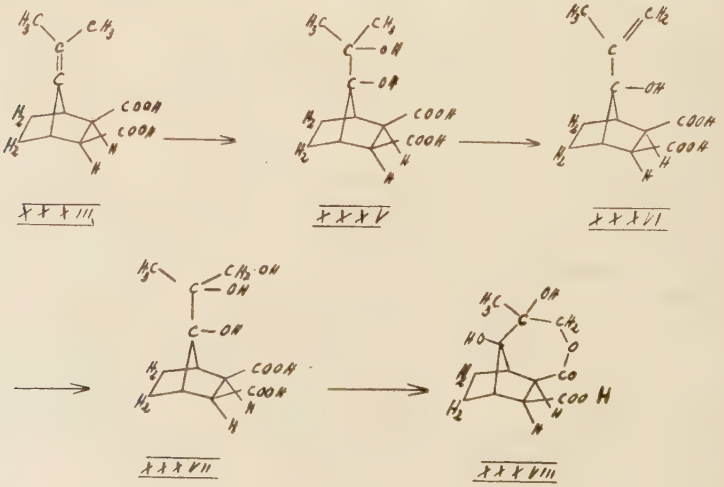
bindung, insbesondere dem Phenylazid gegenüber, erheblich beeinträchtigen, was nach unseren Erfahrungen nicht der Fall ist.

Daß $\Delta^{\gamma,\delta}$-ungesättigte Carbonsäuren, deren δ-C-atom durch 2 Methyl-gruppen substituiert ist, in δ-Lactone übergehen, steht auch im Einklange mit Beobachtungen, die an einfacheren, acyclischen Vertretern gemacht worden sind (vgl. Linstead und Rydon, Soc 1933 580). — Im übrigen ist es für die Abteilung der exo-Stellung von Carboxyl-gruppen natürlich gleichgültig, ob γ- oder δ-Lactone vorliegen.

einer Reihe von anderen Operationen festgestellt werden. So entsteht bei der Addition der Elemente des Wasserstoffsuperoxydes an das partiell hydrierte Addukt (XXXIII) erwartungsgemäß unter sofortigem Ringschluß das Oxy-lacton (XXXIV).

Das gleiche Oxy-lacton (XXXIV) entsteht übrigens auch bei der Einwirkung von Ozon auf (XXXIII). Die Bildung von Oxylactonen bei der Ozonisation von γ, δ-ungesättigten Verbindungen ist gelegentlich auch bei einfacheren Typen bereits beobachtet worden.

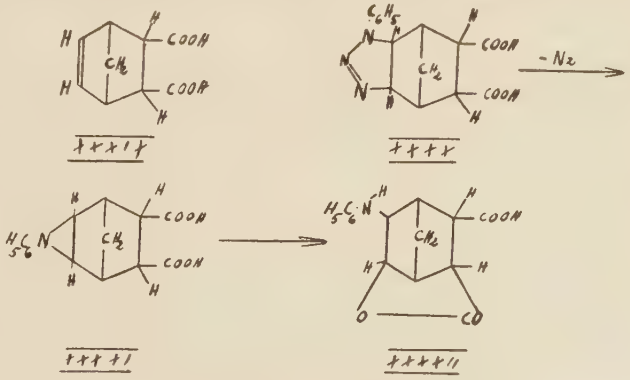
3. Auch die Addition von 2 OH-Gruppen an die partiell hydrierte Dimethyl-fulven = Maleinsäure (XXXIII) mit verd. $KMnO_4$-Lösung nach Wagner führt zu einem lactonisierten Oxydationsprodukt. Allerdings ist hier der Verlauf weniger durchsichtig als in den oben genannten Fällen. Aus der Zusammensetzung des Oxydationsproduktes und seines M o n o m e t h y l - esters kann man schließen, daß die Oxydation über die primär zu erwartende Glykolstufe (XXXV) hinausgegangen ist. Vermutlich hat das ditertiäre Glykol (XXXV) Wasser abgespalten, und die entstehende Doppelbindung in (XXXVI) hat ein zweites Mal 2 OH-Gruppen angelagert, da sich das schließlich entstehende Lacton (XXXVIII) von einem Trioxy-körper (XXXVII) ableitet:



Ob diese Interpretation des Oxydationsverlaufes im einzelnen das Richtige trifft oder nicht, soviel steht jedenfalls fest, daß in dem Endprodukt der Oxydation eine Carboxylgruppe in Lactonform vorliegt, da es mit Diazomethan nur einen Monomethyl-ester liefert.

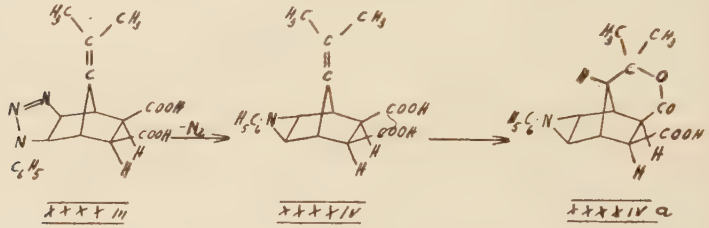
Auch diese Versuche führen also zu dem gleichen Schluß über die exo-Stellung der Carboxylgruppen im Addukt wie die im vorangehenden dargestellten.

4. Die bisher mitgeteilten Argumente für die exo-Konfiguration der Carboxyl-gruppen in dem Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt gehen alle auf die Beobachtung zurück, daß die Carboxylgruppen des Adduktes die ausgesprochene Neigung haben, bei den verschiedensten Operationen nach einem der beiden, die semicyclische Doppelbindung tragenden C-Atome den Lacton-ring zu schließen. Ein von diesen Beobachtungen unabhängiges Argument lieferte der folgende Übergang: Wie bereits vor einer Reihe von Jahren von A l d e r und S t e i n [19]) gefunden wurde, erleiden die Hydrotriazol-körper vom Typus (XXXX), wie sie durch Addition von Phenylazid an Dicarbonsäuren (XXXIX) entstehen, mit verdünnten Säuren eine charakteristische Zersetzung. Unter Abspaltung von elementarem Stickstoff kommt es primär zur Bildung von Phenyliminkörpern (XXXXI), deren weitere Veränderung in charakteristischer Weise von der räumlichen Stellung der Carboxylgruppen in (XXXIX) abhängig ist. Ist ihre Lage so, daß ein Lactonringschluß möglich ist, so erfolgt sofort der Übergang in ein Amino-lacton (XXXXII), während anderenfalls die Hydrotriazol-zersetzung beim Phenylimin (XXXXI) haltmacht. endo-cis- und trans-Form der Säure (XXXIX) geben mithin Amino-lacton- m o n o -carbonsäuren (Typ XXXXII), während exo-cis-Säure eine Phenylimin-dicarbonsäure (Typ XXXXI) liefert. Analyse, insbesondere der Methoxyl-gehalt des mit Diazomethan veresterten Zersetzungsproduktes lassen also einen Rückschluß auf die Konfiguration der Carboxylgruppen in der Säure (XXXIX) zu:



[19]) A. **504**, 232 (1933); A. **515**, 188 (1935).

Die Übertragung dieser Erfahrungen auf das Hydrotriazol aus dem Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt führt zu dem gleichen Schluß über die räumliche Stellung der Carboxyl-gruppen, wie er oben aus anderen Beobachtungen gezogen worden ist: Die Zersetzung des Hydrotriazoles (XXXXIII) führt nur bis zu der Phenylimin-dicarbonsäure (XXXXIV); d. h. die Carboxyl-gruppen in (XXXXIII) und mithin auch in dem Addukt (XXVIII) stehen in exo-Stellung:



Beim Studium der Zersetzung des Hydrotriazoles (XXXXIII) mit wäßrigen Säuren haben wir die Beobachtung gemacht, daß die primär auftretende Phenylimin-**di**carbonsäure (XXXXIV) sich unter dem Einfluß der Säure rasch verändert und in eine **Mono**carbonsäure übergeht. Offenbar erfolgt sekundär der Lactonringschluß nach der semicyclischen Doppelbindung hin, der nach den oben mitgeteilten Erfahrungen zu erwarten ist und zu der Phenylimin-lacton-carbonsäure (XXXXIVa) führt.

Diese Verbindung ist bereits früher[20]) aus dem Hydrotriazol (XXXXIII) erhalten und kurz beschrieben worden, ohne daß das Primärprodukt der Umsetzung, die Phenylimin-dicarbonsäure (XXXXIV), damals gefaßt worden ist. In Analogie zu den scheinbar gleichen Vorgängen beim Cyclopentadien wurde die Verbindung als A m i n o l a c t o n angesprochen. Durch die neuen Erkenntnisse über den sterischen Aufbau des Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid-adduktes sind diese älteren Formulierungen überholt und im Sinne der oben mitgeteilten Ausführungen zu ergänzen und zu berichtigen.

2. B-(= e n d o)-R e i h e.

Mit der Ableitung der exo-Konfiguration der Carboxyl-gruppen in dem bislang ausschließlich bekannten Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt ist eine wichtige Einsicht in die Eigenart des sterischen Ablaufs von Dien-synthesen gewonnen. Bevor diese Beobachtung jedoch in allgemeinere Zusammenhänge eingereiht werden

[20]) Alder und Stein A. **501**, 36 (1933).

kann, ist noch ein zweites Ergebnis unserer Bemühungen um die Kenntnis der Dien-synthesen in der Fulven-reihe abzuhandeln.

Es ist nämlich gelungen zu zeigen, daß bei der Addition von Maleinsäure-anhydrid an Dimethyl-fulven in benzolischer Lösung neben dem bekannten Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt, kurz Addukt der A-Reihe genannt, noch ein zweites entsteht, das bislang noch nicht gefaßt worden ist und im folgenden als Addukt der B-Reihe bezeichnet werden soll. Es befindet sich in erheblicher Menge in den benzolischen Mutterlaugen, die nach der Abtrennung des ersten Adduktes anfallen. Da seine Isolierung durch Kristallisation der Rückstände wegen der großen Tendenz zu einer rückwärtigen Aufspaltung in die Komponenten erhebliche Schwierigkeiten bereitete, wurden diese Rückstände ohne besondere Vorbehandlung der katalytischen Reduktion unterworfen. Dabei geht das unbeständige Primäraddukt unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in einen Dihydrokörper über, der wesentlich beständiger ist und dessen Isolierung keine Schwierigkeiten mehr bereitet. Auch in Form seines Additionsproduktes mit Phenylazid konnte das Isomere der B-Reihe gefaßt werden.

Für die S t r u k t u r des B-Isomeren waren zunächst eine Reihe von Möglichkeiten zu diskutieren, da ja das Dimethyl-fulven durch alleinige Verschiebung von Doppelbindungen in nicht weniger als 4 Formen (a—d) zu reagieren vermag, von denen ein Teil sogar in doppelter Weise[21]) mit Maleinsäure-anhydrid unter 1,4-Addition in Reaktion zu treten vermögen:

a *b* *c* *d*

Es ist gelungen, zwischen diesen Möglichkeiten auf ähnliche Weise zu entscheiden, wie dies oben allgemein für die verschiedenen Möglichkeiten der Addition des Grundtypus a geschehen ist.

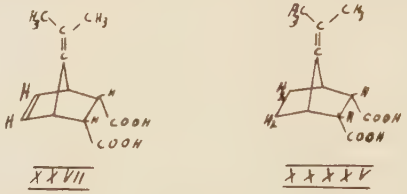
Aus der Tatsache, daß sich auch von dem — partiell und total hydrierten — Isomeren der B-Reihe nur e i n e Methylester-säure ableitet, ist die symmetrische Lage beider Carboxyl-gruppen zueinander erwiesen, wodurch Addukte, die sich von c oder d ableiten, ausgeschlossen sind. Die Entscheidung zwischen a und b liefert die Beobachtung, daß das partiell hydrierte Isomere der B-Reihe beim Ozonabbau 80 % der erwarteten Menge Aceton liefert. Es muß sich also

[21]) Die Additionsstellen sind der Kürze halber mit den Zeichen + + bzw. o o markiert.

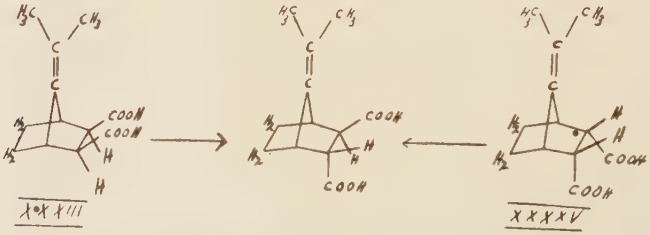
wie das A-Isomere von dem echten Fulven-typus a ableiten. Offenbar sind die beiden Addukte von Maleinsäureanhydrid an Dimethyl-fulven miteinander stukturidentisch, und ihre Verschiedenheit ist sterischer Art.

Diese Schlußfolgerung hat sich durch die im folgenden dargestellten Beziehungen zwischen den beiden Isomeren ausbauen und bestätigen lassen.

Da wir oben für das Isomere der A-Reihe (XXVIII) bzw. für dessen Dihydro-derivat (XXXIII) die exo-Stellung der Carboxylgruppen beweisen konnten, kann die Säure der B-Reihe nichts anderes vorstellen als die zugehörige endo-Form (XXVII); die durch partielle Reduktion daraus entstehende Dihydro-verbindung hat die Konstitution und Konfiguration (XXXXV):



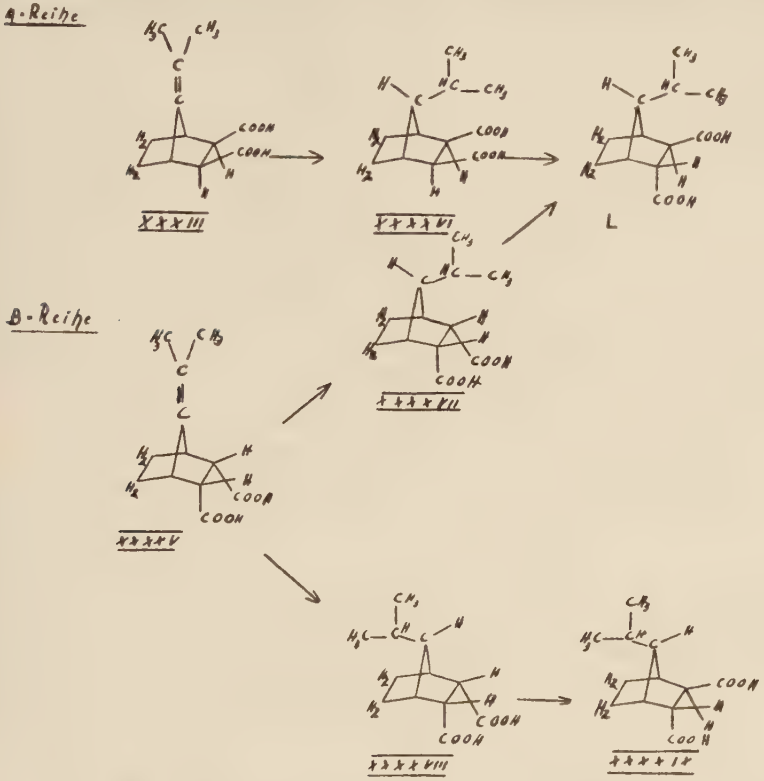
Erwartungsgemäß entsteht aus beiden Säuren (XXXIII) und XXXXV) bei der Umlagerung einer Carboxyl-gruppe die gleiche trans-Form.



Um diese grundlegende Beziehung noch weiter zu stützen, wurden beide partiell hydrierten Addukte (XXXIII) und (XXXXV) einer zweiten katalytischen Reduktion unterworfen, wobei beide unter Aufnahme von zwei weiteren Wasserstoffatomen in die total hydrierten Formen übergehen.

Hierbei ist ein bemerkenswerter Unterschied im Verhalten der beiden Stereoisomeren A und B beobachtet worden. Während nämlich das exo-Isomere (XXXIII) nur eine Tetrahydro-Verbindung (XXXXVI) liefert, entstehen aus der endo-Form (XXXXV) zwei

(XXXXVII) und (XXXXVIII), die sich lediglich durch die Stellung der Isopropyl-gruppe in der Brücke voneinander unterscheiden können:



Von den beiden aus der endo-Form (XXXXV) entstehenden Isomeren (XXXXVII) und (XXXXVIII) geht das eine erwartungsgemäß in die gleiche trans-Säure (L) über, die man auch aus dem Hydrierungsprodukt (XXXXVI) der exo-Reihe erhält. In dieser Identität liegt ein weiterer Beweis dafür, daß die Isomerie der beiden Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukte eine reine Stereoisomerie vorstellt, die allein durch die verschiedene (endo-cis- und exo-cis-) Stellung der Carboxylgruppen in beiden Fällen bedingt ist.

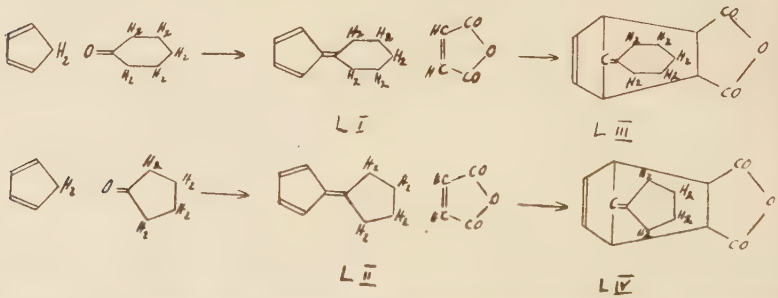
Die räumliche Stellung der Isopropyl-gruppe in (XXXXVI) — über den Carboxyl-gruppen — ist willkürlich angenommen, es sei denn, daß man in der alleinigen Bildung von (XXXXVI) aus (XXXIII) eine sterische Hinderung der Wasserstoffaddition an

(XXXIII) durch die Carboxyl-gruppen und damit auch einen Anhaltspunkt für die Konfiguration der Isopropyl-gruppe in (XXXXVI) bzw. (XXXXVIII) erblickt.

Die trans-Säure (XXXXIX) mit der entgegengesetzten Lage der Isopropyl-gruppe entsteht durch Carboxylumlagerung aus der zweiten endo-cis-Tetrahydro-säure (XXXXVIII). Bemerkenswerterweise konnte sie auf zwei anderen Wegen erhalten werden; einmal dadurch, daß das doppelt ungesättigte Addukt der A-Reihe zuerst in die trans-Form überführt und erst in der umgelagerten Säure beide Doppelbindungen abgesättigt wurden. Diese umgekehrte Reihenfolge der beiden Operationen Hydrierung und Umlagerung führt zu der zweiten trans-Säure (XXXXIX), die auch durch Umlagerung aus (XXXXVIII) erhalten worden ist. Der zweite Weg, der gleichfalls zur trans-Säure (XXXXIX) führt, geht vom Addukt A aus, das zunächst partiell hydriert, dann in die trans-Form umgelagert und schließlich nochmals hydriert wird. Hierbei entstehen zwar die beiden trans-Säuren (L und XXXXIX) nebeneinander, (XXXXIX) jedoch in größerer Menge, so daß es leicht isoliert werden kann.

IV. Pentamethylen- und Tetramethylen-fulven und Maleinsäure-anhydrid.

Das Pentamethylen- (L I) und das Tetramethylen-fulven (L II)[22]) entstehen nach Kohler u. Kable[22]) durch Kondensation von Cyclopentadien mit Cyclohexanon bzw. Cyclopentanon:



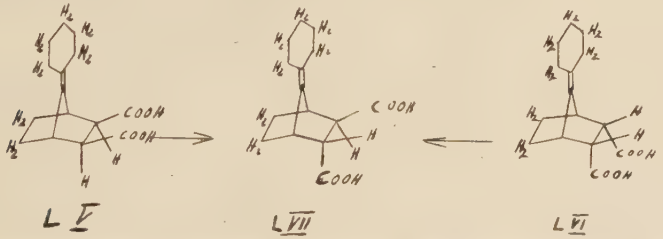
Auch die Dien-synthese beider Kohlenwasserstoffe ist in der gleichen Art beschrieben. Nach den Angaben von Kohler u. Kable geben beide Kohlenwasserstoffe mit Maleinsäure-anhydrid je ein Addukt. Die Konstitution (L III) und (L IV) dieser Addukte folgt aus dem Ergebnis des Ozonabbaues ihrer Dihydro-körper, der zu den Ausgangsketonen Cyclohexanon bzw. Cyclopentanon zurückführt.

Die im vorangehenden Abschnitt dargestellten Beobachtungen beim Dimethyl-fulven haben uns veranlaßt, auch in diesen beiden Fällen die Suche nach übersehenen isomeren Addukten aufzunehmen. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse sind kurz die folgenden:

[22]) A. a O.

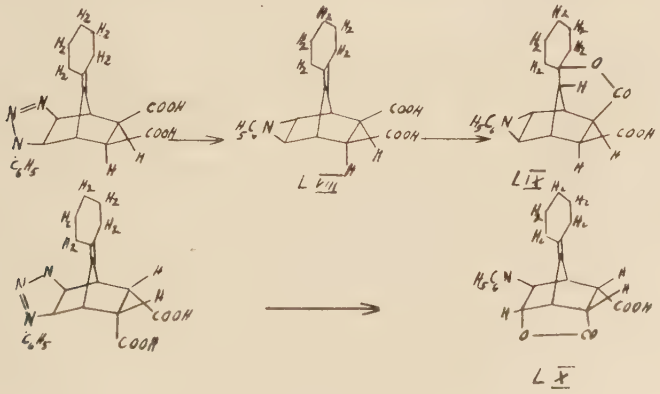
Im Fall des Pentamethylen-fulvens liegen die Dinge genau so wie beim Dimethyl-fulven. Es ist nach anfänglichen Schwierigkeiten gelungen, aus den Mutterlaugen des Adduktes von Kohler u. Kable (Reihe A) ein zweites Isomeres (Reihe B) zu isolieren, wobei wir uns den Umstand, daß das zweite Addukt ein schwerlösliches Natrium-Salz gibt, mit Erfolg zunutze machten.

Wie im Fall des Dimethyl-fulvens stehen auch hier die beiden isomeren Addukte A und B im Verhältnis der endo-exo-Isomerie zueinander. Nach ihrer Stabilisierung durch partielle Hydrierung (L V u. L VI) liefern sie beide bei der Umlagerung einer Carboxyl-gruppe die gleiche trans-Säure (L VII):



L V L VII L VI

Auch in dem Verhalten der beiden isomeren Addukte A und B gegen Phenylazid liegen die Dinge ähnlich wie beim Dimethyl-fulven. Als Derivate des Bicyclo-[1,2,2]-heptens liefern sie beide mit Phenylazid glatt die erwarteten Hydrotriazole, die ihrerseits dann wieder mit verdünnten Säuren die charakteristischen Zersetzungen unter Abspaltung von Stickstoff erleiden. Hierbei sind nach älteren Erfahrungen und nach den Beobachtungen in der Dimethyl-fulven-reihe (s. o. S. 17) aus dem exo-Isomeren (A-Reihe) die Phenylimin-dicarbonsäure (L VIII) und aus der endo-Form (B-Reihe) das Aminolacton (L X) zu erwarten:



L VIII L X

Bei diesen Übergängen tritt insofern eine Abweichung von den analogen Beobachtungen in der Dimethyl-fulven-reihe ein, als bei dem Phenylimin (L VIII) die Tendenz zur Lacton-bildung nach der semicyclischen Doppelbindung hin eine ausgeprägtere ist als beim Phenylimin des Dimethyl-fulvens (XXXXIV), so daß in diesem Fall die Zersetzung des Hydrotriazols mit Säuren direkt zu der Phenylimin-lacton-monocarbonsäure (L IX) führt, ohne daß es geglückt ist, die Zwischenstufe der Phenylimin-dicarbonsäure (L VIII) zu isolieren.

Faßt man diese Beobachtungen zusammen, so läßt sich sagen, daß die Verhältnisse bei der Dien-synthese von Dimethyl- und von Pentamethylen-fulven mit Maleinsäure-anhydrid ganz analog liegen. In beiden Fällen ist bemerkenswerterweise die bei den Dien-synthesen des Cyclopentdiens beobachtete sterische Selektivität aufgehoben und endo- und exo-Form entstehen nebeneinander.

Komplizierter liegen die Verhältnisse beim Tetramethylen-fulven. Das am Anfange dieses Kapitels bereits erwähnte, von Kohler u. Kable[23]) beschriebene Addukt des Kohlenwasserstoffs mit Maleinsäure-anhydrid hat aus den bereits genannten Gründen die Konstitution (L IV) und leitet sich von der „Normal-form" (L IIa) des Tetramethylen-fulvens ab.

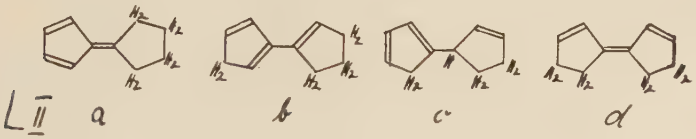
Es ist gelungen zu zeigen, daß dieses Addukt nicht das einzige Reaktionsprodukt der Komponenten vorstellt, sondern daß in diesem Fall daneben noch (wenigstens) zwei weitere Addukte entstanden sind.

Das eine von ihnen ist ein Isomeres des Adduktes von Kohler u. Kable und enthält die Komponenten im molaren Verhältnis. Nach den Erfahrungen beim Dimethyl- und Pentamethylen-fulven lag nichts näher als die Annahme, daß es sich hierbei um das zweite Stereoisomere des ersten Addukts handelt. Das ist indessen nicht der Fall. Die in jenen Fällen nachgewiesene Beziehung, die Entstehung der gleichen trans-Form bei der Umlagerung beider (partiell oder total hydrierten) Formen, ist hier nicht erfüllt. Die aus beiden partiell hydrierten Addukten entstehenden trans-Säuren sind voneinander verschieden. Es muß sich also um Strukturisomere handeln.

Die Entstehung von Strukturisomeren ist in diesem Falle leicht verständlich. Die Symmetrie im Aufbau des aus zwei Fünfringen gebildeten Ringskelettes läßt gerade bei diesem Kohlenwasserstoff — im Vergleich zu dem weniger symmetrischen Dimethyl- und Pentamethylen-fulven — eine gesteigerte Labilität in der Lage der Doppelbindungen voraussehen. In der „Normalform" (L IIa) sind

[23]) l. c.

sie auf einer Molekülhälfte extrem angehäuft. Eine solche Formation wird bestrebt sein, durch Wanderung eine gleichmäßigere Verteilung über beide Kerne anzustreben. Auf diese Weise sind, wenn man an der Erhaltung der Konjugation aller drei Doppelbindungen festhält, nicht weniger als vier Anordnungen möglich (L IIa—d):

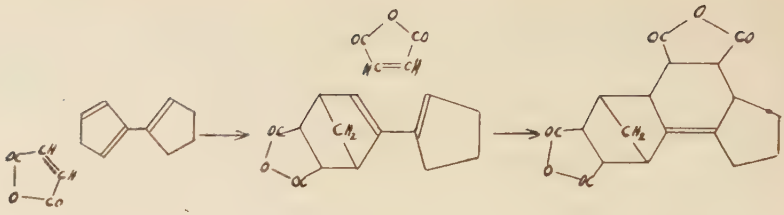


Das erste Addukt mit Maleinsäure-anhydrid leitet sich zweifellos von der Normalform (L IIa) ab, da es bei der Ozonisation seines Dihydro-derivates Cyclopentanon liefert. Da das zweite Addukt mit dem ersten nicht strukturidentisch ist, müßte es sich von dem Typus b oder c ableiten. Die Anordnung d mit der gleichmäßigsten Verteilung der drei Doppelbindungen über beide Kerne ist aus allgemeinen sterischen Gründen zur Addition von Maleinsäure-anhydrid nicht befähigt[24]). Wenn auch bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse ein abschließendes Urteil über die Konstitution des zweiten Isomeren noch nicht möglich ist, so ist in diesem Zusammenhange noch eine weitere Beobachtung zu nennen, die beweist, daß die oben wiedergegebene Vorstellung grundsätzlich richtig ist, welche die verwickelten Verhältnisse beim Tetramethylen-fulven auf die Tendenz der Doppelbindungen zurückführt, eine gleichmäßigere Verteilung über beide Ringe anzustreben. Außer den bereits genannten strukturisomeren Addukten findet sich nämlich unter den Einwirkungsprodukten des Maleinsäure-anhydrides auf den Kohlenwasserstoff noch ein dritter Stoff. Er enthält abweichend von den beiden ersten die Komponenten nicht im molaren Verhältnis; vielmehr stellt er ein Addukt von 2 Mol. Maleinsäure-anhydrid an 1 Mol. Kohlenwasserstoff vor.

Es ist bei einem Vergleich der oben dargestellten vier Formen für das Tetramethylen-fulven leicht einzusehen, daß nur das Isomere (L IIb) eine Verteilung der Doppelbindungen enthält derart, daß nach erfolgter 1.4-Addition des Maleinsäure-anhydrides in (L XI) eine neue Konjugation von zwei Doppelbindungen entsteht, die eine zweite Diensynthese mit Maleinsäure-anhydrid ermöglicht unter Bildung von (L XII):

---

[24]) Vgl. diese Arbeit S. 10 Anm 7.



L II b L XI L XII

Die soeben dargestellten Beobachtungen zeigen, daß beim Tetramethylen-fulven verwickelte Verhältnisse vorliegen, und daß aus diesem Grunde gerade dieser Typus für eine Untersuchung der sterischen Eigenarten dieser Addition nicht geeignet ist. Wir haben daher an Stelle des Tetramethylen-fulvens für die Bearbeitung dieser Fragen noch einen vierten Fulven-kohlenwasserstoff, nämlich das Diphenyl-fulven, herangezogen. Wie im folgenden gezeigt werden soll, tritt hier die sterische Eigenart der Dien-synthese der Fulvene wieder deutlich hervor.

V. Diphenyl-fulven und Maleinsäure-anhydrid.

Die Addition von Diphenyl-fulven an Maleinsäure-anhydrid in benzolischer Lösung führt zu einem Addukt (L XIII), das bereits von Diels u. Alder[25]) beschrieben worden ist. Es erwies sich bei näherer Untersuchung als sterisch einheitlich[26]).

Für dieses Addukt war nach den Erfahrungen bei jenen Additionen die Frage nach der Konfiguration rasch geklärt. Es ist die reine exo-Form. Dies ergibt sich aus folgenden Beobachtungen:

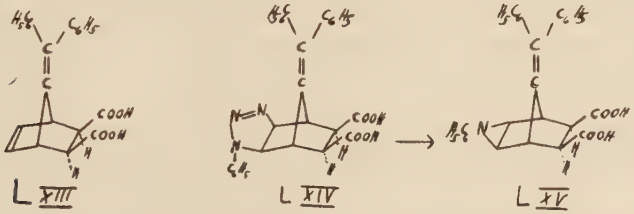
Das Addukt (L XIII) gibt als Derivat des Bicyclo-[1, 2, 2]-heptens glatt mit Phenylazid ein Hydrotriazol (LXIV), das bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren eine Phenylimin-dicarbonsäure (L XV) liefert, die durch einen Dimethyl-ester exakt charakterisiert

---

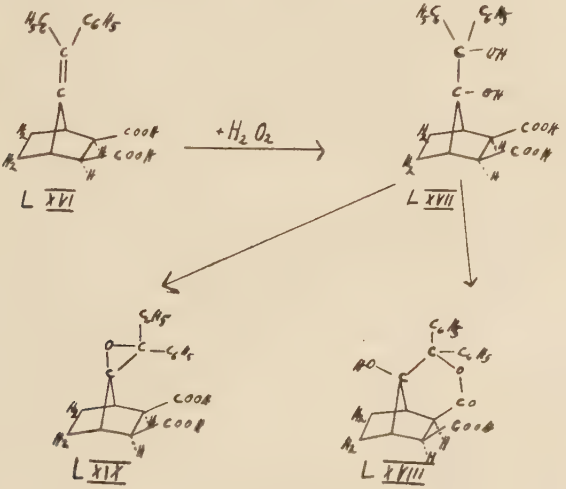
[25]) B. **62**, 2086 (1929).

[26]) Nachtrag bei der Drucklegung: Inzwischen hat sich bei einer Nacharbeitung der Versuche mit größeren Materialansätzen herausgestellt, daß diese Aussage nicht in vollem Umfange zutrifft, sondern einer Einschränkung bedarf. Das Addukt aus Diphenyl-fulven und Maleinsäureanhydrid vom Schmelzpunkt 168°, das Diels und Alder beschrieben haben, erwies sich bei sorgfältiger Kristallisation als sterisch nicht ganz einheitlich, wenngleich es fast die reine exo-Form vorstellt. Dieses exo-Isomere, das sich bei der Addition von Maleinsäure-anhydrid an Diphenyl-fulven in Benzollösung zu etwa 80 % bildet, schmilzt bei 174—175°; die bislang unbekannte endo-Form, deren Reindarstellung inzwischen ebenfalls gelungen ist, zeigt einen Schmelzpunkt von 149°.

werden konnte. Ein solcher Spaltungsverlauf ist — wie früher[27]) und auch weiter oben[28]) dargelegt worden ist — ein eindeutiges Kriterium für das Vorliegen einer exo-Form:



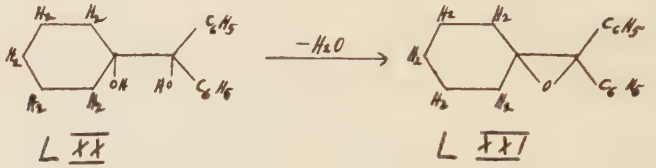
Das zweite beim Dimethyl-fulven mit Erfolg herangezogene Kriterium für die exo-Stellung der Carboxyl-gruppen, die partielle Reduktion des Adduktes unter Aufhebung der cyclischen Doppelbindung und die darauffolgende Addition von Wasserstoffsuperoxyd an die verbleibende semicyclische Doppelbindung, die im Falle exo-ständiger Carboxyl-gruppen unter Lactonringschluß verläuft, ist hier beim Diphenyl-fulven-addukt (L XIII) leider nicht anzuwenden. Wohl läßt sich das Addukt (L XIII) selektiv partiell hydrieren zu dem erwarteten Dihydro-körper (L XVI) und auch die Addition von H_2O_2 an die semicyclische Doppelbindung zu dem Glykol (L XVII) ist programmgemäß durchführbar. Dieses Glykol zeigt jedoch ein unerwartetes Verhalten. An Stelle der erhofften Lactonbildung zu (L XVIII) tritt eine andere Wasserabspaltung ein, die zu dem Oxyd (L XIX) führt:



[27]) A. **504**, 232 (1933); A. **515**, 188 (1935).

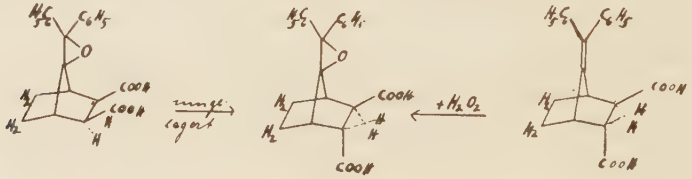
[28]) Diese Untersuchung S. 17.

Dieser Verlauf der Reaktion ist nicht allein durch die Darstellung eines Dimethyl-esters aus (L XIX), sowie durch dessen Oxydation zu Benzophenon gestützt, sondern er steht auch in Parallele zu einer Beobachtung von Meerwein[29]), wonach sich das Glykol (L XX), dessen Ähnlichkeit im Aufbau mit (L XVII) unverkennbar ist, glatt zu dem sehr stabilen Oxyde (L XXI) dehydratisieren läßt.



L XX L XXI

Auch die Stabilität des Oxydes (L XXI) findet sich bei dem Oxyd (L XIX) wieder. Als Dimethyl-ester erleidet es bei der Behandlung mit Natrium-methylat unter Erhaltung des Oxydringes Umlagerung in die trans-Form (L XXII), die sich andererseits wiederum glatt aus der trans-Form (L XXIII) der Säure (L XVI) mit Wasserstoffsuperoxyd bildet:



L XIX L XXII L XXIII

[29]) A. **396**, 200 (1913).

Versuche.

Übersicht:

A. Die Isopropyl-cyclopentadiene.
B. Dimethyl-fulven und Maleinsäure-anhydrid.
   I. *A-(exo-)-Reihe.*
      1. Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid.
      2. Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid + 2H.
      3. Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid + 4H.
   II. *B-(endo-)-Reihe.*
      1. Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid + 2H.
      2. Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid + 4H.
C. Pentamethylen-fulven und Maleinsäure-anhydrid.
   I. *A-(exo-)-Reihe.*
      1. Pentamethylen-fulven = Maleinsäure-anhydrid.
      2. Pentamethylen-fulven = Maleinsäure-anhydrid + 2H.
   II. *B-(endo-)-Reihe.*
      1. Pentamethylen-fulven = Maleinsäure-anhydrid.
      2. Pentamethylen-fulven = Maleinsäure-anhydrid + 2H.
D. Tetramethylen-fulven und Maleinsäure-anhydrid.
E. Diphenyl-fulven und Maleinsäure-anhydrid.

A. Die Isopropyl-cyclopentadiene (VI) und (VII).

1. Einwirkung von Isopropyl-bromid auf das Cyclopentadien-kalium.

20 g Kalium werden in 300 ccm trockenem Benzol zerstäubt, mit 40 g Cyclopentadien in 100 ccm Benzol tropfenweise versetzt und eine Stunde unter Rückfluß gekocht. In die kochende breiige Masse der Kaliumverbindung des Kohlenwasserstoffes werden nach und nach 100 g Isopropyl-bromid zugetropft. Nach 15stündigem Kochen setzt man der Reaktionsmasse ungefähr dieselbe Menge Wasser zu und hebt die Benzolschicht ab, wäscht und trocknet sie. Beim Abdampfen geht mit dem Benzol das Gemisch der beiden Isopropyl-cyclopentadiene über.

2. Addition der Kohlenwasserstoffe an Maleinsäure-anhydrid (VIII) u. (IX).

Zu dieser Benzollösung werden 35 g Maleinsäure-anhydrid zugesetzt. Die Reaktion der Komponenten macht sich sofort durch leb-

haftes Erwärmen der Lösung bemerkbar. Nach 24stündigem Stehen wird die Reaktionsflüssigkeit zur Entfernung des überschüssigen Maleinsäure-anhydrids mehrere Male mit Wasser gewaschen, wieder getrocknet und schließlich gänzlich vom Benzol befreit. Da der beim Abdampfen des Benzols hinterbleibende Rückstand ölig bleibt und keine besondere Neigung zur Kristallisation zeigt, wird er durch Behandlung mit einer wäßrigen Sodalösung in die freien Säuren überführt. Dabei zeigt sich, daß der in Essigester am schwersten lösliche Anteil dieser Säuren die 3,6-Endomethylen-Δ^4-tetrahydro-phthalsäure vorstellt, sich mithin noch vom unveränderten Cyclopentadien ableitet. Man trennt davon ab und erhält beim vorsichtigen Einengen der Essigester-mutterlaugen das Gemisch der Isopropyl-3,6-endomethylen-Δ^4-tetrahydro-phthalsäure (VIII) und (IX) als farbloses zähflüssiges Öl, das keine Neigung zur Kristallisation zeigt. Es wird daher ohne besondere Vorbehandlung in die zugehörigen Lactone (X) und (XI) überführt.

3. Überführung der Addukte (VIII) und (IX) in die Lactonsäuren (X) und (XI).

Zur Lactonisierung werden 30 g des eben beschriebenen öligen Säuregemisches mit 170 ccm 50proz. Schwefelsäure auf der Maschine 24 Stunden lang geschüttelt. Alsdann versetzt man die entstandene klare Lösung mit der doppelten Menge Wasser, wobei das Gemisch der beiden Lactonsäuren (X) und (XI) als farblose Kristallmasse ausfällt. Man löst sie in Methanol auf und erhält dabei eine Spitzenfraktion vom Schmp. 213—14°, die die eine der beiden Lactonsäuren vorstellt. Zur Analyse wird sie nochmals aus Methanol umkristallisiert.

5,233 mg Subst. 12,345 mg CO_2 3,360 mg H_2O

$C_{12}H_{16}O_4$	ber. C 64,3	H 7,1
	gef. C 64,3	H 7,2

Aus den methanolischen Mutterlaugen sowie aus den wässerigen Urmutterlaugen erhält man die leichter lösliche 2. Lactonsäure, die beim Umlösen aus Essigester in Form von kleinen farblosen Kristallnadeln vom Schmp. 176° ausfällt.

5,199 5,037 mg Subst. 12,220 11,860 mg CO_2
3,320 3,210 mg H_2O

$C_{12}H_{16}O_4$	ber. C 64,3	H 7,1
	gef. C 64,1; 64,2	H 7,2; 7,1.

Im Gemisch mit der isomeren Lactonsäure (XXXII) aus Dimethylfulven (s. weiter unten S. 32), die den gleichen Schmelzpunkt besitzt, zeigt die eben beschriebene Lactonsäure (Schmp. 176°) aus Isopropyl-cyclopentadien eine Depression von etwa 40°.

B. Dimethyl-fulven und Maleinsäure-anhydrid.

I. A-(exo-)-Reihe.

Die Bildung des Adduktes A (XIII) aus den in der Überschrift genannten Komponenten ist bereits kurz beschrieben[1]).

1. Freie Säure (XXVIII): Zur Darstellung der freien Säure werden 1 g Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid Addukt A und 3 g Soda in Wasser gelöst. Beim Ansäuern der Lösung fällt die freie Säure als rein weiße Kristallmasse aus, die sofort den richtigen Schmelzpunkt von 157° (unter Aufschäumen) zeigt. Sie läßt sich aus Acetonitril oder Essigester umkristallisieren.

2. Methylester-säure: 5 g Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid Addukt A werden 5 Stunden am Rückfluß mit 50 ccm Methanol (puriss) gekocht. Nach dem Verdampfen des Methanols bleibt die Methylester-säure quantitativ als farblose Kristallmasse vom Schmp. 124° zurück.

3. Dimethyl-ester: Die eben beschriebene Methylestersäure wird so lange mit einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt, bis sie vollständig in Lösung gegangen ist und die gelbe Farbe der Diazomethanlösung etwa 1 Stunde erhalten bleibt. Beim Verdampfen des Äthers erhält man den Dimethyl-ester als farblose Kristallmasse vom Schmp. 66°.

4. Partielle Hydrierung des Dimethyl-esters: 3 g des eben beschriebenen Dimethyl-esters werden in Essigesterlösung mit Busch-Stöve[2])-Katalysator partiell hydriert. Nach Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff filtriert man vom Katalysator ab und dampft das Filtrat i. V. zur Trockne ein. Dabei bleibt der partiell hydrierte Dimethyl-ester als farblose Kristallmasse vom Schmp. 114° (aus Essigester) zurück.

5. trans-Säure: 2 g des unter 3 dargestellten Dimethylesters werden in die trans-Säure umgelagert. Zu diesem Zweck kocht man sie unter Rückfluß 3 Stunden in einer Lösung von 2 g Natrium in 40 ccm Methanol, versetzt danach mit Wasser, erhitzt nochmals eine halbe Stunde und dampft alsdann das Methanol ab. Die wässerig-alkalische Lösung wird zunächst alkalisch ausgeäthert, dann angesäuert und schließlich mit Essigester erschöpfend ausgezogen. Engt man die Essigesterlösung nach dem Trocknen ein, so erhält man die trans-Säure, die aus Essigester umkristallisiert bei 206° (u. Zers.) schmilzt. Wegen der Zersetzlichkeit des Adduktes verläuft diese Umlagerung wenig befriedigend.

---

[1]) Diels und Alder, B. **62**, 2087 (1929).

[2]) B. **49**, 1064 (1916).

6. Hydrierung der trans-Säure zur Perhydro-trans-säure (XXXXIX): 0,7 g der eben beschriebenen doppelt ungesättigten trans-Säure vom Schmp. 206° werden in Eisessig gelöst und mit Pt-oxyd in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Aufnahme der für 4 Atome berechneten Menge Wasserstoff erfolgt sehr schnell. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird das Filtrat i. V. zur Trockne eingedampft. Dabei hinterbleibt ein farbloser Rückstand, der noch unscharf schmilzt und ein Gemisch vorstellt.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester erhält man die reine Perhydro-trans-säure vom Schmp. 205°. Mit der Perhydro-trans-säure (L) vom Schmp. 209° (s. S. 38) gemischt, tritt eine starke Depression des Schmelzpunktes ein.

Erwartungsgemäß erweist sie sich gegen verd. sodaalkalische Permanganatlösung als gesättigt.

7. cis-Lacton (XXXI): Das Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid Addukt A vom Schmp. 137° wird 48 Stunden mit einer 50-proz. Schwefelsäure geschüttelt. Nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser filtriert man vom Ungelösten ab, das, wie die Mischprobe zeigt, unverändertes Ausgangsmaterial darstellt. Das Filtrat wird nunmehr mit Essigester ausgezogen. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Essigesters erhält man das cis-Lacton (XXXI) als farblose Kristallmasse vom Schmp. 202°.

4,886 mg Subst. 11,620 mg CO_2 2,730 mg H_2O

$C_{12}H_{14}O_4$	ber.	C 64,9	H 6,3
	gef.	C 64,9	H 6,3

8. Hydrierung des cis-Lactons (XXXI) zu (XXXII): 1,5 g des cis-Lactons 202° werden in einer Essigesterlösung mit Pt-oxyd als Katalysator hydriert. Nach Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Wasserstoffmenge wird vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat i. V. eingedampft. Der Rückstand, eine farblose Kristallmasse, stellt das perhydrierte cis-Lacton (XXXII) vor, das bei 176° schmilzt.

5,267 mg Subst. 12,410 mg CO_2 3,320 mg H_2O

$C_{12}H_{16}O_4$	ber.	C 64,3	H 7,1
	gef.	C 64,3	H 7,1

Das Lacton erweist sich in sodaalkalischer Lösung gegen eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung als gesättigt. Mit dem isomeren Lacton aus Isopropyl-cyclopentadien und Maleinsäure-anhydrid vom gleichen Schmp. gemischt (s. S. 30), tritt eine Depression des Schmelzpunktes von etwa 40° ein.

9. Veresterung des cis-Lactons (XXXI): 2 g des unter 7 beschriebenen cis-Lactons vom Schmp. 202° werden mit Diazo-

methan verestert. Hierbei fällt der Lactonmonomethyl-ester bereits zum Teil aus der ätherischen Lösung aus. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Lacton-ester aus Ligroin umkristallisiert und schmilzt dann bei 156°.

10. trans-Lacton: 1,7 g des cis-Lacton-esters werden mit Na-methylat umgelagert. Das so erhaltene rohe trans-Lacton schmilzt noch sehr unscharf (155—162°). Erst beim Umkristallisieren aus Essigester erhält man eine Spitzenfraktion, die scharf bei 171° schmilzt und das reine trans-Lacton (entspr. XXXI) vorstellt.

Der unscharfe Schmelzpunkt des Rohproduktes ist auf das Vorhandensein von etwas unverändertem cis-Lacton (Schmp. 202°) zurückzuführen, das durch das Umkristallisieren vollkommen entfernt und in den letzten Mutterlaugen nachgewiesen werden konnte.

11. Hydrierung des trans-Lactons: 0,3 g des eben beschriebenen trans-Lactons (Schmp. 171°) werden in wenig Eisessig gelöst und unter Zusatz von etwas Pt-oxyd in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach Aufnahme der für die Absättigung von einer Doppelbindung erforderlichen Wasserstoffmenge wird vom Katalysator abfiltriert und das Fistrat i. V. zur Trockne eingedampft. Dabei hinterbleibt ein farbloses Öl, das beim Verreiben mit Essigester kristallinisch erstarrt. Das hydrierte trans-Lacton (entspr. XXXII) schmilzt bei 174—176° und nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 176—178°. Mit dem Hydrierungsprodukt des cis-Lactons (XXXII) vom Schmp. 176° gemischt, wird eine Depression des Schmelzpunktes um etwa 35° beobachtet.

12. Addition von Phenylazid an den cis-Lacton-ester: Eine Probe des unter 9 beschriebenen cis-Lacton-esters wird in Essigester gelöst und mit einigen Tropfen Phenylazid versetzt. Nach 24 Stunden fällt das Hydrotriazol als farblose Kristallmasse vom Schmp. 209° aus. Mit dem Hydrotriazol aus Phenylazid und dem Addukt Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid vom Schmp. 214° (s. den nächsten Absatz) gemischt, tritt eine Depression des Schmelzpunktes um etwa 20° ein.

13. Addition von Phenylazid an Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid-Addukt A: 2 g Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid-Addukt A werden in Essigester gelöst und mit 2 g Phenylazid versetzt[3]). Nach 24 Stunden fällt beim Animpfen das Additionsprodukt aus. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester zeigt es einen Schmelzpunkt von 214° (u. Zers.).

---

[3]) **A 501**, 36 (1933); der dort angegebene Zersetzungspunkt ist etwas zu niedrig.

Das so erhaltene Hydrotriazol wird unter schwachem Erwärmen in verdünnter Natronlauge gelöst. Die gekühlte Lösung wird mit verdünnter Essigsäure angesäuert, wobei unter lebhafter Stickstoffentwicklung Zersetzung eintritt. Das Zersetzungsprodukt, die Phenylimin-dicarbonsäure (XXXXIV), scheidet sich bereits während der Reaktion kristallinisch ab und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus wässerigem Methanol bei 184°.

Ein Teil der Phenylimin-dicarbonsäure (XXXXIV) wird mit ätherischer Diazomethanlösung verestert. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt der Dimethylester kristallin zurück. Er schmilzt bei 143°.

5,317 mg Subst. 13,735 mg CO_2 3,270 mg H_2O
2,907 mg Subst. 0,113 ccm N (27° 744 mm)
3,220 mg Subst. 4,330 mg AgJ
$C_{20}H_{23}O_4N$ (341) ber. C 70,4; H 6,7; N 4,1; $2OCH_3$ 18,2
gef. C 70,4 H 6,9 N 4,3 $2OCH_3$ 17,8

Wird der oben beschriebene Versuch dahin abgeändert, daß man die ausgeschiedene Phenylimin-dicarbonsäure (XXXXIV) nicht absaugt, sondern mit dem tropfenweisen Zusatz von Eisessig solange fortfährt, bis Lösung eingetreten ist, so erhält man das Umwandlungsprodukt der Phenylimin-dicarbonsäure, die Phenylimin-lacton-monocarbonsäure (XXXXIVa).

Um sie zu isolieren, verdünnt man die Lösung mit Wasser und engt sie alsdann i. V. etwas ein. Dabei beginnt alsbald die Kristallisation, die rasch vollständig wird. Nach dem Absaugen und Umlösen aus wäßrigem Methanol bildet die Phenylimin-lacton-monocarbonsäure (XXXXIVa) schöne farblose Kristalle vom Schmp. 223° [4]).

Den **Mono**-methylester der Verbindung erhält man mit Diazomethan. Er bildet nach dem Umkristallisieren aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 227°.

5,216 mg Subst. 13,273 mg CO_2 2,983 mg H_2O
3,117 mg Subst. 0,122 ccm N (23° 760 mm)
2,023 mg Subst. 1,439 mg AgJ
$C_{19}H_{21}O_4N$ (327) ber. C 69,7; H 6,4; N 4,3; $1OCH_3$ 9,5
gef. C 69,4 H 6,4 N 4,5 $1OCH_3$ 9,4

Partielle Reduktion des Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid-adduktes A. Dihydro-verbindung (XXXIII).

Das Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt A wird in Essigester gelöst und nach Zusatz von etwas palladiniertem

[4]) Alder und Stein A. **501**, 37 (1933).

Calciumcarbonat in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff erfolgt sehr schnell. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird die Essigesterlösung i. V. zur Trockne eingedampft, wobei der Dihydrokörper als farblose Kristallmasse zurückbleibt, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 138° schmilzt.

4,984 mg Subst. 12,815 mg CO_2 3,130 mg H_2O
$C_{12}H_{14}O_3$ ber. C 69,9; H 6,8
gef. C 70,1 H 7,0

1. Freie Säure (XXXIII): Zur Darstellung der freien Säure werden 2 g des Dihydro-anhydrides und 5 g Soda in Wasser durch Erwärmen auf dem Wasserbad aufgelöst. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt die freie Säure aus, die roh bei 170° und nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 184° unter Wasserabspaltung schmilzt.

2. Methylester-säure: 3 g des Dihydro-anhydrides werden 5 Stunden unter Rückfluß mit 40 ccm Methanol gekocht. Nach dem Verdampfen des Methanols erhält man die Monomethylester-säure vom Schmp. 135°; die Ausbeute beträgt 3 g.

Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Kristallisation aus Ligroin auf die Anwesenheit eines zweiten Isomeren geprüft, ohne daß sich dabei irgendwelche Anzeichen für das Vorliegen eines solchen ergaben. Die reine Methylester-säure schmilzt bei 138°.

3. Dimethyl-ester: Die eben beschriebene Methylestersäure wird so lange mit einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt, bis sie vollständig gelöst ist und die gelbe Farbe der Diazomethanlösung etwa 1 Stunde erhalten bleibt. Nach dem Verdampfen des Äthers erhält man den Dimethyl-ester als farblose Kristallmasse vom Schmp. 108°.

4. trans-Säure: 2g Dimethyl-ester werden mit Na-methylat in die trans-Säure umgelagert, die, aus Essigester umkristallisiert, bei 171° schmilzt.

5. Hydrierung der trans-Säure: 0,5 g der trans-Säure vom Schmp. 171° werden in Essigester gelöst und mit etwas Pt-oxyd in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach Aufnahme der für 2 Atome berechneten Menge Wasserstoff, die verhältnismäßig langsam erfolgt, wird vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat i. V. zur Trockne eingedampft.

Die total hydrierte trans-Säure erweist sich als gesättigt gegen Kaliumpermanganat. Sie schmilzt roh bei 193°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester erhält man eine Spitzenfraktion vom Schmp. 205°.

Diese Perhydro-trans-säure erweist sich durch die Mischprobe als identisch mit der oben (S. 32) beschriebenen Perhydro-trans-säure (XXXXIX), die durch Umlagerung des Adduktes und Hydrierung der zweifach ungesättigten trans-Säure erhalten worden ist.

Beim Eindampfen der Essigester-mutterlaugen erhält man eine niedriger (180—185°) schmelzende, ebenfalls gesättigte Säure, die mit großer Wahrscheinlichkeit ein Gemisch der trans-Säure Schmp. 205° (XXXXIX) mit der weiter unten (S. 42) beschriebenen trans-Säure Schmp. 209° (L) vorstellt.

6. Oxydation von (XXXIII) mit Kaliumpermanganat zu (XXXVIII): 7,5 g des Dihydro-anhydrides (Schmp. 138°) werden mit etwas mehr als der berechneten Menge Soda in Wasser gelöst. Zu dieser mit Eis gekühlten Lösung läßt man unter kräftigem Rühren so lange 4 proc. Kaliumpermanganat-lösung zutropfen, bis die violette Farbe eine Stunde lang bestehen bleibt. Nach beendeter Oxydation wird vom Braunstein abfiltriert, der zur vollkommenen Entfernung des Oxydationsproduktes noch zweimal mit Wasser ausgekocht wird. Die vereinigten Filtrate dampft man nach dem Ansäuern i. V. zur Trockne ein. Der trockene Rückstand wird alsdann 2 Stunden lang mit Essigester extrahiert. Nach dem Verdampfen des Essigesters i. V. hinterbleibt ein gelb gefärbtes, öliges Oxydationsprodukt, aus dem sich beim Verreiben mit Acetonitril weiße Kristalle vom Schmp. 205° (unter Aufschäumen) abscheiden.

4,901 mg Subst. 10,095 mg CO_2 2,750 mg H_2O
$C_{12}H_{16}O_6$ ber. C 56,2 H 6,3
gef. C 56,2 H 6,3

7. Methylester des Oxydationsproduktes (XXXVIII): Eine Probe des eben beschriebenen Oxydationsproduktes wird so lange mit ätherischer Diazomethanlösung übergossen, bis die gelbe Farbe eine Stunde lang erhalten bleibt. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt der Monomethyl-ester, der aus Ligroin-Essigester umkristallisiert bei 150° schmilzt.

6,297 mg Subst. 13,320 mg CO_2 3,780 mg H_2O
4,321 mg Subst. 3,862 mg AgJ
$C_{13}H_{18}O_6$ ber. C 57,4 H 6,7 $10CH_3$ 11,5
gef. C 57,7 H 6,7 $10CH_3$ 11,8

Bei einem der Oxydationsversuche wurde etwas entstandenes Aceton dadurch nachgewiesen, daß man nach beendeter Oxydation zunächst Wasserdampf durch das Reaktionsgemisch leitete. In dem Destillat ließen sich mit Hilfe von p-Nitro-phenylhydrazin kleine Anteile von Aceton nachweisen.

8. Oxydation von (XXXIII) mit Wasserstoffsuperoxyd: 2 g des Dihydro-anhydrides vom Schmp. 138° werden

in 5 g Eisessig suspendiert. Unter starkem Rühren läßt man zu dieser Suspension bei einer Badtemperatur von 30 bis 40° eine Mischung von 1,5 g 30 proc. Wasserstoffsuperoxyd, 1,5 g Eisessig und 0,2 g Schwefelsäure hinzutropfen. Bei stärkerer Erwärmung muß man erforderlichenfalls mit Eis kühlen. Im Verlauf einer halben Stunde ist der Dihydro-körper vollständig in Lösung gegangen.

Hierauf wird diese Lösung noch 2 Stunden auf 50—60° erwärmt. Dann verdünnt man die Reaktionsflüssigkeit mit 250 ccm Wasser und fällt die Schwefelsäure durch die berechnete Menge Bariumchlorid aus. Nach dem Abfiltrieren von Bariumsulfat wird das Filtrat i. V. zur Trockne eingedampft und der Rückstand einige Male mit Essigester extrahiert. Aus der conc. Essigesterlösung scheidet sich beim Erkalten das Oxydationsprodukt als farblose Kristallmasse vom Schmp. 252° ab. Das gleiche Oxydationsprodukt erhält man auch durch Einwirkung von Ozon auf die wäßrige Lösung des Natriumsalzes des Dihydro-adduktes (siehe folgenden Abschnitt).

9. Oxydation von XXXIII mit Ozon: 2 g des Dihydro-anhydrides (Schmp. 138°) und 5 g Soda werden unter Erwärmen in 75 ccm Wasser gelöst. Beim Erkalten der Lösung fällt zunächst ein Teil des schwerlöslichen Natriumsalzes wieder aus. In diese Suspension leitet man jetzt 9 Stunden lang einen Ozonstrom ein, zuerst unter Eis-, später unter Wasserkühlung. Falls nach dieser Zeit noch ungelöste Reste des Ausgangssalzes vorhanden sind, filtriert man von ihnen ab und und unterwirft sie einer erneuten Ozonisation.

Die wäßrige Lösung wird zunächst alkalisch ausgeäthert und dann angesäuert. Die so behandelte Lösung dampft man i. V. zur Trockne ein und extrahiert den trockenen Rückstand einige Stunden mit Essigester. Beim Verdampfen des Essigesters erhält man einen kristallinen Rückstand vom Schmp. 250°, der nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 252° schmilzt. Im Gemisch mit dem unter 8 erhaltenen Oxydationsprodukt wurde keine Schmelzpunktsdepression beobachtet.

5,090 mg	Subst.	11,160 mg	CO_2		3,050 mg	H_2O
$C_{12}H_{16}O_5$	ber.	60,0	H	6,7		
	gef.	59,8	H	6,9		

Eine Probe dieses Oxydationsproduktes wird mit Diazomethan verestert. Der so erhaltene **Mono**-methyl-ester bildet, aus Methanol umkristallisiert, wohlausgebildete, farblose Kristalle vom Schmp. 201°.

5,156 mg	Subst.	11,585 mg	CO_2		3,270 mg	H_2O
3,987 mg	Subst.	3,806 mg	AgJ			
$C_{13}H_{18}O_5$	ber.	C 61,4	H	7,1	$10CH_3$	12,2
	gef.	C 61,3	H	7,1	$10CH_3$	12,6

Totale Reduktion des Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrids Addukt A.
Tetrahydro-verbindung (XXXXVI).

5 g des partiell reduzierten Adduktes aus Dimethyl-fulven und Maleinsäure-anhydrid A werden in 150 ccm Eisessig gelöst und mit Pt-oxyd als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff wird nur langsam im Laufe von 4 Tagen aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator dampft man den Eisessig i. V. ab und erhält das Reduktionsprodukt als farblosen kristallinen Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 101° schmilzt.

Wie das Verhalten einer Probe des so erhaltenen Hydrierungsproduktes in sodaalkalischer Lösung gegen Kaliumpermanganat zeigt, sind in dem Rohprodukt noch ungesättigte Anteile vorhanden.

Um diese zu entfernen und das reine, total hydrierte Addukt zu erhalten, wird das rohe Hydrierungsprodukt mit 4 proc. Kaliumpermanganat-lösung oxydiert. Zu diesem Zwecke wird das Addukt in sodaalkalischer Lösung unter Eiskühlung tropfenweise solange mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die violette Farbe zwei Stunden erhalten bleibt. Dann wird etwas überschüssiges Permanganat durch Methanol entfernt. Man filtriert vom Braunstein ab und säuert das Filtrat an, wobei bereits die freie Säure (XXXXVI) des Tetrahydrodimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid-adduktes ausfällt. Die Säure schmilzt roh bei 190° unter Aufschäumen.

Anhydrid: 2,5 g der eben beschriebenen freien Säure werden zur Überführung in das Anhydrid zwei Stunden mit Acetylchlorid gekocht. Beim Verdampfen des Acetylchlorids i. V. erhält man das Anhydrid als farblose Kristallmasse, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 107—108° schmilzt.

4,673 mg	Subst.	11,835 mg	CO_2	3,250 mg	H_2O
$C_{12}H_{16}O_3$	ber. C 69,2		H 7,7		
	gef. C 69,1		H 7,8		

1. Methyl-ester-säure: 1 g des Tetrahydro-anhydrides wird mit 30 ccm Methanol 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die nach dem Verdampfen des Methanols erhaltene farblose, kristalline Monomethyl-ester-säure schmilzt bei 106°. Zur Prüfung auf ihre Einheitlichkeit wird das Rohprodukt durch Kristallisation aus Essigester in drei Fraktionen zerlegt, die sämtlich bei 112° schmelzen. Offenbar ist ein zweites Isomeres also nicht entstanden.

2. trans-Säure (L): 0,5 g der Monomethylestersäure werden mit einer ätherischen Diazomethanlösung verestert. Nach dem Abdampfen des Äthers erhält man den Dimethylester, der sofort weiterverarbeitet wird.

Zu diesem Zweck wird er 3 Stunden mit einer Lösung von 2 g Natrium in 40 ccm Methanol unter Rückfluß gekocht. Danach versetzt man die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser. Diese wäßrig-alkalische Lösung wird einmal ausgeäthert, angesäuert und schließlich mit Essigester erschöpfend ausgezogen. Engt man die vorher getrocknete Essigesterlösung ein, so erhält man die trans-Form (L) des total hydrierten Dimethyl-fulven = Maleinsäure-adduktes als farblose Kristallmasse, die roh bei 208° und nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 208—209° schmilzt.

Auch diese trans-Säure wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester auf ihre Einheitlichkeit hin untersucht, ohne daß sich Anzeichen für das Vorhandensein eines zweiten Isomeren ergeben hätten.

Die oben beschriebene trans-Säure (L), die durch Hydrierung und Umlagerung des Adduktes entsteht, zeigt im Gemisch mit der umgelagerten und dann perhydrierten Säure des Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid-adduktes A vom Schmp. 205° eine Schmelzpunktsdepression von ca. 35°.

II. B-(endo-)-Reihe.

Bei der von Diels u. Alder (Ber. **62**, 2087 [1929]) angegebenen Vorschrift fällt das Addukt A zum großen Teil in einheitlicher Form aus (Fraktion 1). In den benzolischen Mutterlaugen befindet sich ein zweites sterisches Isomeres, im folgenden das Addukt B genannt, das bislang übersehen worden ist. Seine Isolierung ist wegen der Zersetzlichkeit, die die Fulvenaddukte allgemein auszeichnet, sehr schwierig. Aus diesem Grunde wurde es in Form seines Phenylazid-adduktes und vor allem in Form seiner Dihydro-verbindung rein dargestellt und eingehend untersucht. Dabei hat sich folgende Vorschrift als zweckmäßig erwiesen:

Die beim Absaugen des Adduktes A anfallenden Benzol-mutterlaugen werden in flachen Glasschalen bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Hälfte eingeengt, wobei eine zweite Adduktfraktion (Fraktion 2) erhalten wird, die wesentlich tiefer als die erste, nämlich bei ungefähr 100°, schmilzt.

Partielle Reduktion des Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid-adduktes B. Dihydro-verbindung.

Bei einigen Ansätzen wurde versucht, durch vorsichtige Kristallisation aus Essigester das in dieser Fraktion enthaltene Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt B rein darzustellen. Hierbei

konnte auch ein einheitlicher Stoff vom Schmp. 112° gefaßt werden, der gegen das Addukt der A-Reihe eine Depression gab. Da sich dieser Weg jedoch wegen der Zersetzlichkeit der Addukte als zu verlustreich erwies, wurde später immer die im folgenden angegebene Methode der partiellen Hydrierung des Rohproduktes angewandt.

Hydrotriazol der B-Reihe: Versetzt man eine Essigester-lösung einer an B-Addukt angereicherten Fraktion mit Phenylazid, so kann man das Hydrotriazol der B-Reihe dank seiner leichten Löslichkeit in Essigester gut von dem A-Hydrotriazol abtrennen. Es bildet nach dem Umkristallisieren aus Essigester-Ligroin prachtvoll ausgebildete farblose Kristalle vom Schmp. 203°.

Mit dem Hydrotriazol der A-Reihe gemischt gibt das B-Hydrotriazol eine starke Schmelzpunktsdepression.

Die Adduktfraktion 100° wird ohne vorherige Reinigung in Essigester aufgelöst und mit Busch-Stöve-Katalysator[5]) zur Dihydro-verbindung partiell reduziert. Innerhalb von 48 Stunden wird die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator dampft man das Lösungsmittel i. V. ab. Der farblose, kristalline Rückstand zeigt einen Schmp. von 112°. Beim Umkristallisieren aus Essigester erhält man eine Spitzenfraktion vom Schmp. 171°, die schon nach abermaligem Umkristallisieren konstant bei 172° schmilzt und die Dihydro-verbindung der B-Reihe vorstellt. Gegen das partiell hydrierte Anhydrid des Adduktes A gemischt, tritt eine Depression des Schmelzpunktes von ca. 25° ein. Durch Einengen der Mutterlaugen erhält man weitere Anteile des partiell hydrierten Adduktes B[6]).

Die beiden folgenden, durch Einengen der benzolischen Hauptmutterlauge erhaltenen Fraktionen (3 und 4) zeigen den gleichen Schmelzpunkt wie die 2. Fraktion und werden in der gleichen Weise aufgearbeitet, wie es oben für die Fraktion 2 angegeben worden ist.

5,200 mg Subst.	13,230 mg CO_2		3,210 mg H_2O	
4,776 mg Subst.	12,220 mg CO_2		2,950 mg H_2O	
$C_{12}H_{14}O_3$	ber. C 69,9	H 6,8		
	gef. C 69,4	H 6,9		
	69,8	6,9		

1. Methylester-säure: 2 g partiell hydriertes Dimethylfulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt B werden mit 50 ccm Methanol (puriss) 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdampfen

---

[5]) Ber. **49**, 1064 (1916).

[6]) Die Gesamtausbeute an Dimethyl-fulven = Maleinsäureanhydrid beträgt ca. 95 %, wovon etwa 10—20 % als B-Addukt vorliegen.

des überschüssigen Methanols erhält man die Methylester-säure des Adduktes B vom Schmp. 109°.

Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester auf Einheitlichkeit geprüft, ohne daß sich Anzeichen für das Vorhandensein einer zweiten Methylester-säure ergeben hätten. Sämtliche Fraktionen schmelzen bei 116°.

2. Dimethylester: Die eben beschriebene Methylestersäure wird so lange mit einer ätherischen Diazomethanlösung übergossen, bis sie vollständig gelöst ist und die gelbe Farbe der Diazomethanlösung 1 Stunde lang erhalten bleibt. Nach dem Abdunsten des Äthers erhält man den Dimethylester vom Schmp. 41°.

3. trans-Säure: 1 g des oben erhaltenen Dimethylesters wird mit Na-methylat umgelagert. Man erhält auf diese Weise die trans-Säure vom Schmp. 170°, die nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 172° schmilzt. Im Gemisch mit der analogen Säure der A-Reihe wird keine Depression des Schmelzpunktes beobachtet.

4. Oxydation mit Ozon: 1 g partiell hydriertes Dimethylfulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt B wird in Eisessig gelöst. Durch diese Lösung leitet man 9 Stunden lang einen Ozonstrom. Danach treibt man das entstandene Aceton mittels Wasserdampf in eine Vorlage, in der sich eine essigsaure Lösung von p-Nitro-phenylhydrazin befindet. Auf diese Weise wurden 80 % des bei der Oxydation zu erwartenden Acetons als p-Nitro-phenyl-hydrazon nachgewiesen.

Totale Reduktion des Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrides B-Reihe.

Tetrahydro-verbindungen (XXXXVII u. XXXXVIII).

2 g des partiell reduzierten Adduktes B aus Dimethyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid werden in 75 ccm Eisessig gelöst und mit Pt-oxyd als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff wird sehr schnell aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird der Eisessig i. V. abgedampft. Das so erhaltene Tetrahydro-anhydrid wird aus Essigester umkristallisiert. Dabei fällt zunächst etwas unverändertes Ausgangsmaterial aus. Die zweite Fraktion schmilzt bei 108° und erweist sich gegen eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung als gesättigt. Die dritte Fraktion schließlich schmilzt sehr unscharf von 75 bis 95°, so daß die Vermutung naheliegt, daß ein Gemisch von zwei Stoffen vorliegt. Da eine Trennung der beiden Isomeren durch Umkristallisieren aus Essigester bzw. aus Acetonitril nicht gelingt, wird die gesamte Fraktion in Sodalösung aufgelöst. Nach dem An-

säuern fallen die freien Säuren (XXXXVII u. XXXXVIII) aus, die sich durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril ohne weiteres trennen lassen. Die eine der beiden Säuren zeigt den Schmp. 196°, die andere schmilzt bei 176°.

a) Säure 196°: 1. Anhydrid-Bildung: Eine Probe der Säure Schmp. 196° wird zur Überführung in das Anhydrid mit Acetylchlorid gekocht. Nach dem Verdampfen des Acetylchlorids i. V. erhält man das Anhydrid, das nach dem Umkristallisieren aus Ligroin (mittelsiedend) bei 116° schmilzt. Gegen das oben erhaltene Tetrahydroanhydrid der A-Reihe vom Schmp. 108° wird keine Depression beobachtet.

2. trans-Säure: Eine Probe der Säure vom Schmp. 196° wird mit einer ätherischen Diazomethanlösung in den Dimethylester überführt. Nach dem Abdunsten des Äthers erhält man den Dimethylester, der roh bei 31° schmilzt.

Der so erhaltene Dimethylester wird mit Na-methylat in die trans-Säure umgelagert, die roh bei 206° und nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 210° schmilzt. Im Gemisch mit der entsprechenden trans-Säure (L) des Adduktes A Schmp. 208—209° wird keine Depression beobachtet. Wird die Säure dagegen mit der trans-Säure XXXXIX vom Schmp. 205° gemischt, so tritt eine Depression um ca. 25° ein.

b) Säure 176°: 1. Anhydrid-Bildung: Wird eine Probe der Säure Schmp. 176° einige Zeit mit Acetylchlorid gekocht und die Lösung danach i. V. zur Trockne eingedampft, so erhält man das entsprechende Anhydrid, das nach dem Umkristallisieren aus Ligroin (mittelsiedend) bei 81° schmilzt.

2. trans-Säure: Die freie Säure wird mit ätherischer Diazomethanlösung in den Dimethylester überführt, der flüssig ist und sofort mit Na-methylat in die trans-Säure umgelagert wird. Die so erhaltene Säure schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 205°. Gegen die entsprechende trans-Säure (L) des Adduktes A vom Schmp. 208—209° gemischt, wird eine Depression von ca. 30° beobachtet; mit der im vorangehenden Absatz beschriebenen trans-Säure (XXXXIX) vom Schmp. 205° gemischt, zeigt die Säure keine Depression des Schmelzpunktes. Werden schließlich die beiden unter a und b beschriebenen trans-Säuren gegeneinandergemischt, so tritt eine Schmelzpunktsdepression von etwa 25° ein.

C. Pentamethylen-fulven und Maleinsäure-anhydrid.

I. A-(exo-)-Reihe.

Das Pentamethylen-fulven wird dargestellt nach der Vorschrift von Kohler und Kable (Journ. of the Amer. Chem. Soc. **57**, 917

[1935]). Der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes liegt bei 108—113°/15 mm (Ausbeute 41 %).

Die Addition von Maleinsäure-anhydrid an das Pentamethylen-fulven verläuft glatt in benzolischer Suspension und ist bereits in der obengenannten Untersuchung kurz erwähnt. Für die Isolierung des zweiten, bislang übersehenen Isomeren hat sich folgende Vorschrift am besten bewährt:

Trennung der beiden Isomeren: Beim Eindunsten der benzolischen Lösung scheidet sich zunächst ein Additionsprodukt vom Schmp. 144° ab, das nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 149° schmilzt (Addukt A)[7]).

4,731 mg Subst.	12,785 mg CO_2		2,790 mg H_2O
$C_{15}H_{16}O_3$ (244)	ber. C 73,8	H 6,6	
	gef. C 73,7	H 6,6	

Sobald sich ein Fallen des Schmelzpunktes bemerkbar macht, gießt man die benzolische Lösung in eine conc. Sodalösung. Nach mehrstündigem Rühren scheidet sich ein Natriumsalz ab, das sich quantitativ vom Typus B ableitet.

Das Natriumsalz wird abgesaugt, in Wasser aufgelöst und die Lösung mit conc. Salzsäure angesäuert. Diese salzsaure Lösung wird drei- bis viermal ausgeäthert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers erhält man die freie Säure des zweiten Isomeren B, die roh bei 112° (Zers.) schmilzt.

Die rohe Säure wird zur Überführung in das Anhydrid mit Acetylchlorid gekocht. Nach dem Verdampfen des Acetylchlorids i. V. erhält man das Anhydrid des Adduktes B, das nach dem Umkristallisieren aus Ligroin (mittelsiedend) bei 96° schmilzt.

3,980	4,233 mg Subst.	10,712	11,439 mg CO_2	2,240	2,459 mg H_2O	
$C_{15}H_{16}O_3$ (244)	ber. C 73,8		H 6,6			
	gef. C 73,4		H 6,3			
	73,7		6,5			

Addition von Phenylazid an das Pentamethylen-fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt A: 4,8 g Pentamethylen-fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt A werden in der eben ausreichenden Menge Essigester gelöst und mit der berechneten Menge Phenylazid versetzt. Nach 24 Stunden fällt das Hydrotriazol beim Anreiben aus. Es schmilzt unter heftiger Zersetzung bei 219°.

---

[7]) Kohler und Kable (l. c.) geben für ihr Abdukt einen Schmp. von 132° an.

Zur Analyse wurde es aus Essigester umkristallisiert (Schmp. 220°).

5,001 4,784 mg Subst. 12,781 12,156 mg CO_2 2,637 2,308 mg H_2O
2,576 3,123 mg Subst. 0,248 0,307 ccm N (19° 767 mm)
$C_{21}H_{21}O_3N_3$ (363) ber. C 69,4 H 5,8 N 11,6
gef. C 69,7 69,3 H 5,9 5,4 N 11,4 11,6

Das so erhaltene Additionsprodukt wird mit Natronlauge und verdünnter Essigsäure, wie auf S. 34 angegeben ist, zersetzt. Das Zersetzungsprodukt fällt beim Ansäuern sofort aus und schmilzt bei 214°. Aus wäßrigem Methanol umkristallisiert, schmilzt es bei 215°.

Methylester: Eine Probe des Zersetzungsproduktes verestert man mit einer Diazomethanlösung. Der so erhaltene Methylester schmilzt bei 105° und nach dem Umkristallisieren aus Essigester-Ligroin bei 113°.

3,197 4,567 mg Subst. 8,440 12,023 mg CO_2 1,971 2,857 mg H_2O
4,273 3,100 mg Subst. 2,719 1,996 mg AgJ
2,970 2,623 mg Subst. 0,215 0,192 ccm N (23° 764 mm)
$C_{22}H_{25}O_4N$ (367)
ber. C 71,9 H 6,8 N 3,8 $10CH_3$ 8,4
gef. C 72,0 71,8 H 6,9 (7,0) N 4,1 3,7 $10CH_3$ 8,4 8,5

Dihydro-verbindung.

4,5 g des Pentamethylen-fulven = Maleinsäure-anhydrid-Adduktes A vom Schmp. 149° werden in Essigesterlösung mit Busch-Stöve-Katalysator hydriert. Die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff wird sehr schnell aufgenommen. Man filtriert vom Katalysator ab und engt die Essigesterlösung ein, wobei sich die Dihydro-verbindung als farblose Kristallmasse abscheidet. Sie schmilzt nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigester bei 145°.

1. Freie Säure: 2 g der Dihydro-verbindung werden unter Erwärmen in Sodalösung gelöst. Beim Ansäuern fällt die freie Säure sofort kristallinisch aus. Sie schmilzt roh bei 157° (u. Wasserabspaltung). Nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril liegt der Schmelzpunkt bei 160°.

2. trans-Säure: Eine Probe der unter 1 erhaltenen freien Säure wird mit einer ätherischen Diazomethanlösung in den Dimethylester übergeführt. Der nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende flüssige Ester wird mit Natrium-methylat umgelagert. Die so erhaltene trans-Säure zeigt roh einen Schmp. von 226°. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester schmilzt sie bei 229°.

II. B-(endo-)-Reihe.

Addition von Phenylazid an das Pentamethylen-fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt B: 1 g

Pentamethylen-fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt B vom Schmp. 96° wird in möglichst wenig Essigester gelöst. Man versetzt diese Lösung mit der berechneten Menge Phenylazid und läßt sie 24 Stunden stehen. Beim Anreiben fällt das Additionsprodukt vom Schmp. 184° aus. Es wird aus Essigester umkristallisiert und schmilzt dann bei 191° unter lebhafter Zersetzung.

2,988 mg Subst. 7,647 mg CO_2 1,549 mg H_2O
2,034 mg Subst. 0,201 ccm N (20° 758 mm)
$C_{21}H_{21}O_3N_3$ (363) ber. C 69,4 H 5,8 N 11,6
gef. C 69,8 H 5,8 N 11,5

Das Hydrotriazol wird in alkalischer Lösung mit verdünnter Essigsäure zersetzt (s. S. 34). Das dabei erhaltene Amino-lacton (LX) schmilzt roh noch unscharf von 190 bis 200°. Es wird ohne weitere Reinigung mit ätherischer Diazemethanlösung verestert, wobei der Ester sofort ausfällt. Er schmilzt roh bei etwa 155—160° und wird zur Analyse wiederholt aus Essigester umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 173—175° liegt.

4,289 5,102 mg Subst. 11,292 13,451 mg CO_2 2,606 3,009 mg H_2O
3,568 3,890 mg Subst. 0,114 0,128 ccm N (25° 748 mm)
3,789 mg Subst. 2,440 mg AgJ
$C_{22}H_{25}O_4N$ (367)
ber. C 71,9 H 6,8 N 3,8 $10CH_3$ 8,4
gef. C 71,8 71,9 H 6,8 6,6 N 3,6 3,7 $10CH_3$ 8,5

Dihydro-verbindung.

1,5 g des Adduktes B werden in Essigester gelöst und mit palladiniertem Calciumcarbonat partiell reduziert. Die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge wird in einigen Stunden aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und Einengen der Lösung erhält man die Dihydro-verbindung als farblose Kristallmasse vom Schmp. 106°.

4,600 mg Subst. 12,296 mg CO_2 3,042 mg H_2O
$C_{15}H_{18}O_3$ (246) ber. C 73,2 H 7,3
gef. C 72,9 H 7,4

1. Freie Säure: Durch Auflösen des Dihydro-anhydrides in Sodalösung und darauffolgendes Ansäuern erhält man die freie cis-Säure, die bei 138° unter Wasserabspaltung schmilzt.

2. trans-Säure: Eine Probe der freien Säure wird durch ätherische Diazomethanlösung in den Dimethylester überführt, der bei 64° schmilzt. Dieser Ester wird mit Na-methylat in die trans-Säure umgewandelt. Die trans-Säure, die beim Ansäuern der Na-methylatlösung ausfällt, zeigt sofort den richtigen Schmp. von 229°.

Im Gemisch mit der auf analogem Wege gewonnenen trans-Säure des Adduktes A wird keine Depression des Schmelzpunktes beobachtet.

D. Tetramethylen-fulven und Maleinsäure-anhydrid.

Das Tetramethylen-fulven wird dargestellt nach der Vorschrift von Kohler und Kable (Journ. of Amer. Chem. Soc. **57**, 917 [1935]). Der Kohlenwasserstoff siedet von 110 bis 120°/20 mm; die Ausbeute beträgt ca. 37 %.

Das Tetramethylen-fulven wird in wenig Benzol gelöst und mit einer benzolischen Suspension der berechneten Menge Maleinsäure-anhydrid versetzt, wobei unter lebhafter Wärmetönung, die zeitweilige Eiskühlung notwendig macht, Addition der Komponenten eintritt. Die Lösung hellt sich allmählich etwas auf, und nach 12stündigem Stehen hat sich ein fein kristalliner Stoff abgeschieden, der roh bei 285° schmilzt. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist er äußerst schwer löslich. Er läßt sich am besten aus viel Eisessig umkristallisieren und schmilzt dann bei 293°.

Nach dem Ergebnis der Analyse liegt ein Additionsprodukt von 2 Mol Maleinsäure-anhydrid an Tetramethylen-fulven vor (LXII).

4,249 3,897 mg Subst. 10,252 9,417 mg CO_2 1,936 1,706 mg H_2O

$C_{18}H_{16}O_6$ ber. C 65,9 H 4,9

gef. C 65,8 65,9 H 5,1 4,9

Die Menge dieses Adduktes steigt mit der Reaktionstemperatur.

Nachdem dieses erste Addukt abgetrennt worden ist, wird die benzolische Mutterlauge auf dem Wasserbad eingeengt und die letzten Reste Benzol i. V. entfernt. Dabei hinterbleibt eine halbkristalline Masse, aus der sich beim Verreiben mit Äther eine zweite Fraktion in Form feiner Kristalle vom Schmp. 123° abscheidet. Zur Analyse wird eine Probe aus Essigester umgelöst und zeigt einen Schmp. von 129°. Beim Umkristallisieren ist längeres Erhitzen zweckmäßig zu vermeiden, da bereits in siedendem Essigester ein Zerfall des Adduktes eintritt. Die Analyse zeigt, daß hier eine Vereinigung der Komponenten in molarem Verhältnis stattgefunden hat (LIV)[8]).

4,654 4,319 mg Subst. 12,457 11,560 mg CO_2 2,454 2,354 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_3$ (230) ber. C 73,1 H 6,1

gef. C 73,0 73,0 H 5,9 6,1

Die dritte Fraktion, die man durch vorsichtiges Einengen der ätherischen Mutterlauge von Fraktion 2 erhält, schmilzt sehr unscharf

[8]) Dieses Produkt ist wahrscheinlich identisch mit dem von Kohler und Kable l. c. aus Tetramethylen-fulven und Maleinsäure-anhydrid gewonnenen Addukt.

von 100 bis 140°. Kocht man rasch mit wenig Essigester auf und filtriert man vom Ungelösten ab, so kristallisieren im Filtrat nach einiger Zeit noch kleinere Anteile des Adduktes vom Schmp. 129° aus. Der unlösliche Anteil schmilzt bei 293° und erweist sich als identisch mit dem oben beschriebenen Addukt vom gleichen Schmelzpunkt.

Die nach dem Absaugen der dritten Fraktion hinterbleibenden Mutterlaugen zeigen auch bei längerem Stehen keine Neigung zur Kristallisation. Sie werden daher in das Natriumsalz überführt. Zu diesem Zweck werden sie in eine konzentrierte Sodalösung eingetragen. Nach 24 Stunden ist diese Lösung zu einem festen Brei erstarrt. Das Natriumsalz wird abgesaugt und zunächst mit Alkohol, hierauf mit Äther gewaschen. Das so gereinigte Salz löst man in wenig Wasser auf, äthert die Lösung einmal alkalisch aus und säuert sie an, wobei eine ölige Säure ausfällt, die man in Essigester aufnimmt. Die Essigester-lösung wird mit Wasser gewaschen und hierauf mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Trocknen wird vom Natriumsulfat abfiltriert und die Lösung direkt mit palladiniertem Calciumcarbonat hydriert.

Addition von Phenylazid an das Tetramethylen-fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt A.

2 g Tetramethylen-fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt A vom Schmp. 129° werden in möglichst wenig Essigester gelöst und mit 1,1 g Phenylazid versetzt. Da nach 4tägigem Stehen keine Addition stattgefunden hat, wird das Reaktionsgemisch 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach etwa 24 Stunden fällt das Additionsprodukt aus. Es schmilzt roh bei 195° (u. Zers.) und wird aus Essigester umkristallisiert, wobei der Schmp. auf 197° steigt.

	5,290 mg Subst.	13,384 mg CO_2	2,647 mg H_2O			
1,897	2,470 mg Subst.	0,200	0,270 ccm N	(22°	768 mm)	
$C_{20}H_{19}O_3N_3$ (349)	ber. C 68,8	H 5,4	N 12,0			
	gef. C 69,0	H 5,6	N 12,3	12,30		

1 g des so erhaltenen Additionsproduktes wird mit Natronlauge und verdünnter Essigsäure zersetzt, wie auf S. 34 angegeben ist. Das Zersetzungsprodukt, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser bei 157° schmilzt, wird mit ätherischer Diazomethanlösung verestert. Der Methylester schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 161°.

	4,601 mg Subst.	12,028 mg CO_2	2,713 mg H_2O				
3,706	4,100 mg Subst.	0,132	0,135 ccm N	(19°	749 mm)		
	4,532 mg Subst.	2,987 mg AgJ					
$C_{21}H_{23}O_4N$	ber. C 71,4	H 6,5	N 4,0		$10CH_3$	8,8	
	gef. C 71,3	H 6,6	N 4,1	3,8	$10CH_3$	8,7	

Tetramethylen-fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt A.
Dihydro-verbindung.

2,8 g Tetramethylen-fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt A (Schmp. 129°) werden in Essigester gelöst und nach Busch-Stöve partiell hydriert. Die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff wird sehr schnell aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator engt man das Filtrat i. V. ein. Das Rohprodukt schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 106°. Zwei weitere Fraktionen, die durch Einengen der Mutterlaugen erhalten werden, zeigen den gleichen Schmelzpunkt.

1. Freie Säure: 2 g des oben erhaltenen Dihydro-anhydrides werden unter Erwärmen in Sodalösung gelöst. Beim Ansäuern fällt die freie Säure des Adduktes aus. Sie schmilzt roh bei 160° und nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril bei 163° (u. Wasserabspaltung).

2. trans-Säure: 1,5 g der unter 1 erhaltenen freien Säure wird mit ätherischer Diazomethan-lösung verestert. Nach dem Abdampfen hinterbleibt ein flüssiger Dimethylester, der mit Natrium-methylat in die trans-Säure überführt wird. Die so erhaltene trans-Säure schmilzt roh bei 220° und nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 238°.

Tetramethylen-fulven und Maleinsäure-anhydrid + 2H Addukt B Schmp. 121.

Anhydrid: Eine Probe der im folgenden Absatz beschriebenen freien Säure wird mit Acetylchlorid gekocht, um sie in das Anhydrid zu überführen. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Acetylchlorids i. V. wird das so erhaltene Anhydrid aus Ligroin umkristallisiert und schmilzt bei 121°. Mit dem oben beschriebenen Dihydro-produkt des Tetramethylen-fulven = Maleinsäure-anhydrides (Schmp. 106°) gemischt, tritt eine Depression des Schmelzpunktes um etwa 25° ein.

1. Freie Säure: Die freie Säure des Tetramethylen-fulven = Maleinsäure-anhydrid-adduktes B wurde beim Aufarbeiten des Ansatzes erhalten, wie auf S. 47 beschrieben ist. Sie schmilzt roh bei 171° (u. Wasserabspaltung) und wird aus Acetonitril umkristallisiert, wobei der Schmp. auf 181° steigt.

2. trans-Säure: Beim Verestern der Säure mit ätherischer Diazomethan-lösung erhält man einen Dimethylester vom Schmp. 98°, der mit Natrium-methylat in die trans-Säure überführt wird. Sie schmilzt bei 220° und zeigt gegen die oben erhaltene trans-Säure des Adduktes A eine Depression des Schmelzpunktes von ca. 20°.

E. Diphenyl-fulven und Maleinsäure-anhydrid.

Die Bildung des Adduktes (LXIII) aus den in der Überschrift genannten Komponenten ist bereits beschrieben[9]).

Addition von Phenylazid (LXIV): 2 g des Adduktes Diphenyl-fulven und Maleinsäure-anhydrid (Schmp. 169°) werden in Essigester gelöst und mit 1,1 g Phenylazid versetzt. Da nach mehrtägigem Stehen keine Addition stattgefunden hat, wird die Lösung 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Engt man sie hierauf ein, so scheidet sich beim Erkalten das Additionsprodukt (LXIV) als farblose Kristallmasse ab, die aus Essigester umkristallisiert bei 227° (u. Zers.) schmilzt.

4,176 5,237 mg Subst. 11,546 14,422 mg CO_2 1,791 2,154 mg H_2O
3,200 2,561 mg Subst. 0,257 0,208 ccm N (23° 756 mm)
$C_{28}H_{21}O_3N_3$ (447) ber. C 75,2 H 4,7 N 9,4
gef. C 75,4 75,1 H 4,8 4,6 N 9,2 9,3

Phenylimin-dicarbonsäure-dimethylester:

Das eben beschriebene Hydrotriazol (227°) wird unter schwachem Erwärmen in verdünnter Natronlauge gelöst und mit verdünnter Essigsäure zersetzt (s. S. 34). Das Zersetzungsprodukt (LXV) bildet farblose Kristalle, die aus wäßrigem Methanol umkristallisiert werden und bei 174° unter Zersetzung schmelzen.

Ein Teil davon wird mit ätherischer Diazomethanlösung verestert. Der so erhaltene Phenylimin-dicarbonsäure-dimethylester schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 105°.

3,283 mg Subst. 9,317 mg CO_2 1,702 mg H_2O
2,130 mg Subst. 0,062 ccm N (21° 762 mm)
$C_{30}H_{27}O_4N$ (465) ber. C 77,4 H 5,8 N 3,0
gef. C 77,4 H 5,8 N 3,4

Partielle Reduktion des Diphenyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid-adduktes.

Dihydro-verbindung (LXVI).

Das Diphenyl-fulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt (LXIII) wird in Essigesterlösung mit palladiniertem Calcium-carbonat partiell hydriert (s. S. 35). Die Dihydro-verbindung schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 213°.

4,983 mg Subst. 14,672 mg CO_2 2,360 mg H_2O
$C_{22}H_{18}O_3$ (330) ber. C 80,0 H 5,4
gef. C 80,3 H 5,3

[9]) Diels und Alder, Ber. **62**, 2086 (1929).

1. Oxydation des Dihydro-körpers (LXVI) zur Oxido-dicarbonsäure (LXIX): 2 g des eben beschriebenen Dihydro-körpers werden bei 80—90° mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert (s. S. 36). Nach beendeter Oxydation fällt die Oxido-dicarbonsäure (LXIX) beim Verdünnen mit Wasser sofort kristallinisch aus. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes ist noch sehr unscharf (80—180°). Kristallisiert man es aus Essigester um, so schmilzt es scharf bei 220° (u. Zers.)[10]).

Die Oxido-dicarbonsäure (LXIX) wurde durch fraktionierte Kristallisation auf ihre Einheitlichkeit untersucht, ohne daß sich Anzeichen für das Vorhandensein eines zweiten Stoffes ergaben.

4,713 5,204 mg Subst. 12,494 13,891 mg CO_2 2,189 2,510 mg H_2O
$C_{22}H_{20}O_5$ (364) ber. C 72,5 H 5,5
gef. C 72,3 72,8 H 5,2 5,4

Der durch Behandeln der Oxido-dicarbonsäure mit ätherischer Diazomethan-lösung erhaltene Dimethyl-ester schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 215°.

3,220 4,107 mg Subst. 3,854 4,791 mg AgJ
4,563 mg Subst. 12,297 mg CO_2 2,569 mg H_2O
$C_{24}H_{24}O_5$ (392) ber. C 73,5 H 6,1 $2OCH_3$ 15,8
gef. C 73,5 H 6,3 $2OCH_3$ 15,8 15,4

Oxido-trans-dicarbonsäure (LXXII): 1 g des oben beschriebenen Esters wird mit Natriummethylat in die trans-Säure umgelagert. Die dabei entstehende Oxido-trans-dicarbonsäure wird aus Essigester umkristallisiert und schmilzt bei 221°.

4,327 mg Subst. 11,533 mg CO_2 2,165 mg H_2O
$C_{22}H_{20}O_5$ (364) ber. C 72,5 H 5,5
gef. C 72,7 H 5,6

2. Methylester-säure: 3 g partiell hydriertes Diphenylfulven = Maleinsäure-anhydrid-addukt werden durch Kochen mit Methanol in die Methylester-säure überführt, die bei 95° schmilzt.

3. Dimethyl-ester: Durch Behandeln der Methylestersäure mit ätherischer Diazomethan-Lösung erhält man den Dimethylester. Der rohe Ester schmilzt bei 160°; nach dem Umkristallisieren aus Essigester steigt der Schmp. auf 163°. Durch Einengen der Mutterlaugen erhält man weitere Anteile des Dimethyl-esters vom gleichen Schmelzpunkt.

4. trans-Säure (LXXIII): 2 g des oben erhaltenen Dimethylesters werden mit Natrium-methylat in die trans-Säure um-

[10]) Danach scheint es, daß erst beim Umkristallisieren die Wasserabspaltung zum Oxyd eintritt.

gelagert. Die Säure wird aus Acetonitril umkristallisiert und schmilzt bei 230—231°.

5. Oxydation der trans-Säure mit Wasserstoffsuperoxyd: 1,3 g der unter 4 erhaltenen trans-Säure werden bei einer Badtemperatur von 60 bis 70° mit 30 % Wasserstoffsuperoxyd-lösung oxydiert (s. S. 36).

Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Oxydationsprodukt kristallinisch aus. Nach dem Absaugen und Trocknen kristallisiert man es aus Essigester-Ligroin um und erhält eine kleine Spitzenfraktion vom Schmp. 230—253° (s. w. u.).

Beim Einengen der Mutterlauge erhält man als Hauptprodukt der Umsetzung einen Stoff vom Schmp. 224°, der mit der oben beschriebenen Oxido-trans-dicarbonsäure vom Schmp. 221° keine Schmelzpunktsdepression gibt.

Kristallisiert man die unscharf schmelzende Spitzenfraktion noch einmal aus Essigester um, so erhält man einen Stoff vom Schmp. 258°, der aus Materialmangel nicht untersucht werden konnte, der jedoch nach dem Ergebnis der Analyse das gesuchte Lacton vorstellen könnte.

5,101 mg Subst. 13,579 mg CO_2 2,553 mg H_2O
$C_{22}H_{20}O_5$ (364) ber. C 72,5 H 5,5
gef. C 72,6 H 5,6.

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden im Chemischen Institut der Universität Kiel im Februar 1936 begonnen und im Chemischen Institut der Universität Bonn im Oktober 1937 beendet.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. Alder für die Anregung zur vorliegenden Untersuchung und für die mannigfache Unterstützung bei ihrer Durchführung meinen tiefsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 26. Februar 1912 wurde ich ich als Sohn des Volksschullehrers Gustav Rühmann in Grünenplan (Braunschweig) geboren. Ich besuchte zunächst die Volksschule, danach von 1922 bis 1931 die staatl. Oberrealschule zu Seesen a. Harz, wo ich Ostern 1931 die Reifeprüfung bestand. Im Anschluß hieran studierte ich Chemie zunächst in Göttingen, dann in Kiel und Bonn.

Den ersten Teil des Verbands-Examens bestand ich in Göttingen im Juni 1934 und den zweiten in Kiel im Januar 1936.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Alder, Cario, Clusius, Deuticke, Diels, Franck, Goldschmidt, Holzlöhner, Jander, Kaluza, Kleinfeller, Krings, Manegold, Micheel, Pfeiffer, Pohl, Windaus, Wolf.